

Elektrochemische Untersuchungen über den Elektronentransfer an passiven Metallelektroden

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Peter Kohl
aus Barth

1978

Elektrochemische Untersuchungen über den
Elektronentransfer an passiven Metallelektroden



Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Peter Kohl
aus Barth

1978



1. Gutachter: Prof.Dr. J.W.Schultze

2. Gutachter: Dr. H.-H. Strehblow

Tag der mündlichen Prüfung: 06.07.1978

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für physikalische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr. J.W. Schultze angefertigt.

Ich bin Herrn Prof.Dr. J.W.Schultze für seine Anregungen, für seine ständige Bereitschaft zu klärenden Diskussionen und für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit zu tiefem Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt ferner der Werkstatt des Instituts, vor allem Herrn G.Schmelz, für die Erstellung der Apparatur, und Frau. K.Weßner für die mühevollen Anfertigung der Abbildungen. Weiter danke ich den Kollegen für viele Gespräche, die das Problemverständnis wesentlich gefördert haben.

Mit der Genehmigung des Fachbereichsratsvorsitzenden
des Fachbereichs 21 wurden Auszüge aus dieser Arbeit
auf einer Tagung vorgetragen:

J.W.Schultze, P.Kohl, M.M.Lohrengel und U.Stimming
"Investigations of the Non-Adiabaticity of Electron
Transfer at Oxide Covered Platinum, Gold and Iron
Electrodes"

25. ISE-Tagung, Brighton 1974

Inhaltsverzeichnis

=====

I. Einleitung	9
1. Problemstellung	10
2. Theorie des Elektronentransfers	13
2.1 Die Marcus-Theorie	13
2.2 Die Gurney-Gerischer-Theorie	19
2.3 Die Levich-Dogonadze-Theorie	27
3. Versuchsgrundlagen	33
3.1 Elektrodenmaterialien	33
3.1.1 Platin und Platinoxide	33
3.1.2 Anodische Oxidschichten auf Platin	34
3.1.3 Gold und Goldoxide	34
3.1.4 Anodische Oxidschichten auf Gold	35
3.1.5 Thermodynamische Grundlagen	35
3.2 Redoxsysteme	35
3.2.1 Auswahlkriterien für die Redox-	35
systeme	
3.2.2 Das System $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$	36
3.2.3 Das System $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	37
3.2.4 Das System $\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$	39
3.3 Leitelektrolyt	39
3.4 Ring-Scheiben-Elektroden	40
3.4.1 Bestimmung der Durchtrittsüber-	40
spannung	
3.4.2 Bestimmung des Wirkungsgrades	42
einer Ring-Scheibenelektrode	
II. Versuchsaufbau	44
1. Mechanischer Versuchsaufbau	44
1.1 Ring-Scheiben-Elektrode	44
1.1.1 Vorversuche	45
1.1.2 Herstellung der Elektroden	45
1.1.3 Präparation	47

1.2 Rührwerk und Kontaktabnahme	47
1.2.1 Konstruktion des Rührwerks	47
1.2.2 Antrieb und Kontrolle der Umdrehungsgeschwindigkeit	48
1.2.3 Kontaktabnahme	49
1.3 Zelle	49
1.3.1 Zellkörper	50
1.3.2 Zellanschlüsse	50
1.3.3 Temperiermantel	51
2. Elektronischer Versuchsaufbau	51
2.1 Meßaufbau	52
2.2 Impulsprogramm	53
2.3 Meßgeräte	54
III. Meßergebnisse und Auswertung	55
1. Charakterisierung der Ring-Scheiben- Elektroden	55
2. Oxidwachstum	58
2.1 Platinoxid	58
2.2 Goldoxid	59
3. Redoxmessungen	61
3.1 Impulsprogramm	61
3.1.1 Potentiostatische Messungen	61
3.1.2 Potentiodynamische Messungen	62
3.2 Messungen an der Platinelektrode	64
3.2.1 Cer-III-Oxidation	64
3.2.1.1 Messungen zum Einfluß der Umdrehungsgeschwindigkeit	64
3.2.1.2 Potentiostatische Messungen	68
3.2.1.3 Potentiodynamische Messungen	71
3.2.2 Kobalt-II-Oxidation	72
3.2.2.1 Galvanostatische Ringstrom- transienten	73
3.2.2.2 Potentiostatische Messungen	75
3.2.2.3 Potentiodynamische Messungen	77

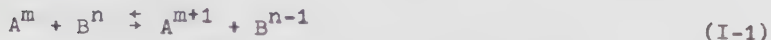
3.2.3 Thallium-I-Oxidation	78
3.2.3.1 Der Einfluß der Konzentration	78
3.2.3.2 Der Einfluß der Umdrehungs- geschwindigkeit	81
3.2.3.3 Bildung von Thallium-III-Oxid	82
3.2.3.4 Potentiostatische Messungen	84
3.2.3.5 Potentiodynamische Messungen	88
3.3 Messungen an der Goldelektrode	92
3.3.1 Cer-III-Oxidation	92
3.3.1.1 Potentiostatische Messungen	93
3.3.1.2 Potentiodynamische Messungen	96
3.3.2 Kobalt-II-Oxidation	98
3.3.2.1 Potentiostatische Messungen	98
3.3.2.2 Potentiodynamische Messungen	100
3.3.3 Thallium-I-Oxidation	104
3.3.3.1 Der Einfluß der Konzentration	105
3.3.3.2 Potentiostatische Messungen	109
3.3.3.3 Besonderheiten des Oxidwach- tums in Anwesenheit von Thalliumionen	113
3.3.3.4 Potentiodynamische Messungen	115
IV. Diskussion	121
1. Zusammenfassung der Meßergebnisse	121
2. Der Einfluß der verschiedenen Reaktions- parameter auf den Elektronentransfer	126
2.1 $i = f(d_{ox})$	126
2.2 $i = f(\epsilon)$	130
2.3 $i = f(T)$	132
2.4 $i = f(pH)$	133
2.5 $i = f(\lambda)$	133
2.6 $i = f(c)$	134
2.7 $i = f(\text{Oxidstruktur})$	134
3. Vergleich der Meßwerte mit den Modell- ansätzen	135
3.1 Messungen an der Platinelektrode	135
3.1.1 Cer-III-Oxidation	135
3.1.2 Kobalt-II-Oxidation	139

3.1.3 Thallium-I-Oxidation	140
3.1.3.1 Thermodynamik der Tl_2O_3 - Bildung	140
3.1.3.2 Struktur des Thalliumoxids	141
3.1.3.3 Einfluß des Tl_2O_3 auf den Elektronentransfer	142
3.1.3.4 Einfluß des PtO auf den Elektronentransfer	143
3.1.3.5 Tafelfaktor	143
3.2 Messungen an der Goldelektrode	144
3.2.1 Einfluß der Oxidschichtdicke auf d. Redoxprozeß für $d_{ox} < 10 \text{ \AA}$	144
3.2.2 Einfluß der Oxidschichtdicke auf d. Redoxprozeß für $d_{ox} > 10 \text{ \AA}$	145
3.2.3 Cer-III-Oxidation	146
3.2.4 Kobalt-II-Oxidation	147
3.2.5 Thallium-I-Oxidation	148
V. Zusammenfassung	149
Literatur	152
Lebenslauf	163

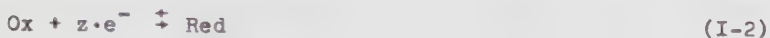
I. Einleitung

=====

Elektronentransferreaktionen sind sowohl als homogene Reaktionen des Typs



als auch als heterogene Elektrodenreaktionen nach



seit langem Gegenstand theoretischer Untersuchungen. Sehr bald erkannte man, daß im wesentlichen zwei Einflüsse den Elektronentransfer sowohl im homogenen Fall als auch im heterogenen Fall in besonderem Maße beherrschen: die Struktur der Solvathülle und das Ausmaß der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Reaktanden.

Die Struktur der Solvathülle ist einer dauernden thermisch angeregten Fluktuation unterworfen. Daraus resultiert für das zu transferierende Elektron eine laufende Änderung seiner potentiellen Energie. Steht es mit dem Akzeptor in starker Wechselwirkung, wird der Transmissionskoeffizient κ in Gl.I-3 gleich 1.

$$k = \kappa \cdot Z \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (I-3)$$

Dieser Ansatz wurde zunächst von Marcus¹⁻⁴ verfolgt. Die Aktivierungsenergie wird demnach durch die wechselseitige Polarisierung der Ionen (mit starrer primärer Solvatsphäre) und des umgebenden Kontinuums verursacht. Der präexponentielle Faktor der Reaktion wird dann durch die Stoßzahlen Z gegeben, für die Marcus $Z_{\text{homogen}} = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $Z_{\text{heterogen}} = 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ angibt. Hush⁵ geht von ähnlichen Überlegungen aus: Im Übergangskomplex ist das Transferelektron auf beide Partner delokalisiert. Die Berechnung der Elektronendichte an beiden Zentren führt zu ähnlichen Ergebnissen wie die Marcus-Theorie. Schmickler⁶⁻¹⁰ wies auf die Beteiligung der Vibration der inneren Solvatsphäre hin und verglich die berechneten Stromspannungskurven nach den verschiedenen theoretischen

Ansätzen. Hale ¹¹ versuchte, die Solvensreorganisationsenergien aus spektroskopischen Daten zu bestimmen. Der Ansatz von Gurney ¹² und Gerischer ¹³⁻¹⁵ geht von einer schwachen Wechselwirkung zwischen Elektrode und Redoxion aus: Durch die ständige thermische Bewegung in der Solvathülle bildet sich ein Spektrum energetischer Zustände aus. Die Verteilungsfunktionen der besetzten Terme (repräsentiert durch die reduzierte Komponente des Redoxsystems) und der unbesetzten Terme (repräsentiert durch die oxidierte Komponente des Redoxsystems) gehorcht der Fermi-Dirac-Statistik. Der Elektronenübergang geschieht durch einen elastischen Tunnelprozeß. Die Arbeiten von Levich ¹⁶, Dogonadze ¹⁷ und Kuznetsov gehen ebenfalls von einer starren inneren Koordinations-sphäre der Ionen während des Elektronentransfers aus. Die elektronische Wechselwirkung der Reaktanden wird durch ein Austauschintegral beschrieben.

1. Problemstellung

Zur Unterscheidung von Elektronentransferreaktionen mit starker bzw. schwacher Wechselwirkungsenergie $\Delta E_w(d_{ox})$ zwischen Ion und Elektrode gilt

$$\Delta E_w(d_{ox}) \gg k \cdot T \quad (I-4a)$$

für starke Wechselwirkungen, woraus unmittelbar $\kappa(d_{ox}) = 1$ und $k_{max}(d_{ox}) = Z$ folgt. Für schwache Wechselwirkung zwischen Ion und Elektrode gilt entsprechend

$$\Delta E_w(d_{ox}) < k \cdot T \quad (I-4b)$$

mit $\kappa(d_{ox}) < 1$ und $k_{max}(d_{ox}) < Z$.

Ziel dieser Arbeit war es, den Elektronentransfer bei zunehmender räumlicher Separierung der Reaktanden zu beschreiben. Zur definierten Änderung des Abstands eignen sich Passivschichten, die auf vielen Metallen durch anodische Oxidation porenfrei erzeugt werden können. Solange der Elektronentransfer direkt zwischen Metall und Redoxion

geschieht, läßt sich die Oxidschicht als eine zusätzliche Energiebarriere der Dicke d_{ox} und der Höhe ΔE auffassen (vergl. Abb.I-1), wobei die Höhe der Energieschwelle durch die Lage der untersten unbesetzten Terme im Oxid gegeben ist. Sie kann durch die eingetragene Rechteckschwelle angenähert werden ¹⁸.

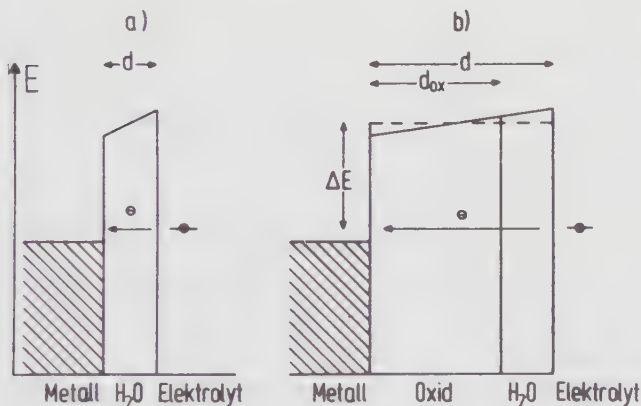


Abb.I-1: Schematisches Energie-Abstands-Diagramm

a) für die blanke, b) für die oxidgedeckte Elektrode

Dabei ist ein linearer Potentialabfall im Oxid vorausgesetzt ¹⁹⁻²².

Der Einfluß der Oxidschicht auf den Elektronentransfer wurde qualitativ in mehreren Untersuchungen beschrieben: Bei potentiodynamischen Stromspannungskurven, die bis in den Bereich der Oxidbildung aufgenommen wurden, trat eine starke Hysterese auf. Sie wurde als Hemmung des Elektronentransfers durch die Oxidschicht gedeutet.

Systematische Untersuchungen der Schichtdickenabhängigkeit $i(\eta = \text{const.}) = f(d_{ox})$ sind beschrieben für die Sauerstoffentwicklung an Platin ²³⁻²⁹, Gold ³⁰ und Iridium ³¹. Ferner wurden die Systeme $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ an Platin ³² und Gold ³³ sowie die Systeme $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ³⁴, Cl^-/Cl_2 ³⁵ und $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}/\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$ ³⁶ an Platin untersucht. Die Ergebnisse einiger weiterer Arbeiten ³⁷⁻⁴² lassen sich

auswerten, wobei plausible Annahmen über die Schichtdicke entweder aus eigener Erfahrung oder nach Angaben anderer Autoren gemacht wurden.

Allen hier aufgeführten Arbeiten ist gemeinsam, daß sich die Zunahme der Oxidschichtdicke als Zunahme der Tunnelstrecke im Sinne der Gerischer-Theorie (Gl.I-40) bzw. als kleiner werdendes Austauschintegral nach Levich (Gl.I-60) beschreiben läßt:

$$\lg i \propto -d/d_0 \quad (I-5)$$

Dabei wurden an der Platinelektrode jedoch Schichtdicken bis maximal 8 Å untersucht. Unabhängig von dem Ausmaß der elektronischen Wechselwirkung des Redoxions mit der Elektrode sollte der direkte elastische Tunnelprozeß vom Ion zur Elektrode nur durch die Oxidschichteigenschaften ΔE und d_{ox} bestimmt werden. Der Einfluß der Oxidschichtdicke sollte also auf alle Reaktionen gleich sein. Tatsächlich schwanken die bislang bekannten Werte für die effektive Tunnelschwelle, normiert auf das "Flachbandpotential" $\epsilon_{FB} = 0,9$ V bei pH 0,3, zwischen $\Delta E = 0,2$ eV und $\Delta E = 2,0$ eV. Dabei werden die höchsten Werte für die "inner sphere"-Reaktionen der Sauerstoffentwicklung und der Chlorelektrode beobachtet³².

Um diese Effekte näher zu untersuchen, sollte die Schichtdickenabhängigkeit dreier "outer sphere"-Reaktionen, der Cer-III-, der Kobalt-II- und der Thallium-I-Oxidation gemessen werden. Dabei wurde das Vorliegen von "outer sphere"-Reaktionen vermutet, weil in dem untersuchten Potentialbereich die reduzierten Redoxkomponenten nicht adsorbiert sind.

Dabei gestattet die Verwendung von Ring-Scheiben-Elektroden im Fall der Cer-III- und der Kobalt-II-Oxidation, simultan den Einfluß der Oxidschichtdicke auf die "inner sphere"-Reaktion der Sauerstoffentwicklung und auf die genannten "outer sphere"-Reaktionen zu vergleichen.

An der Goldelektrode sollte sich hingegen der Übergang vom Transfer direkt zum Metall einerseits zum Transfer in das Oxid andererseits bei Schichtdicken $d_{ox} \approx 10$ Å nachweisen lassen, da hier Schichtdicken bis zu 50 Å ohne

nachhaltige Beeinflussung der Elektrodenoberfläche erzeugt werden können. Für Schichtdicken $d_{ox} > 15 \text{ \AA}$ sind solche Messungen bislang nur an passiven Eiselektroden bekannt^{43,44}. Hier beobachtet man, wie der Einfluß des weiteren Schichtdickenzuwachses zunächst kleiner wird und schließlich gegen Null geht. Das wird mit der Ausbildung einer Bandstruktur senkrecht zur Elektrodenoberfläche gedeutet^{45,46}. Die Elektrode verhält sich im Grenzfall wie eine Halbleiterelektrode.

Auf die Untersuchungen an halbleitenden Passivschichten, etwa des Ta oder des Nb, sei im Rahmen der Diskussion näher eingegangen, sie berühren den vorgegebenen Rahmen nur am Rande.

2. Theorie des Elektronentransfers

Wegen der besonderen Bedeutung der verschiedenen theoretischen Ansätze für die Diskussion der Meßergebnisse sollen die Grundzüge der Theorien von Marcus, von Gurney und Gerischer und von Levich, Dogonadze und Kuznetsov zunächst kurz umrissen werden. Eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen Modellansätze haben Yeager et al.⁴⁷ veröffentlicht.

2.1 Die Marcus-Theorie

Bei der Bildung der Produkte P während einer Redoxreaktion aus den Reaktanden R treten Umorientierungen in der Solvatstruktur der beteiligten Moleküle auf. Im Bilde der Theorie des Übergangszustandes ergibt sich das folgende Bild: Das Minimum potentieller Energie liegt für die Reaktanden (R) bei einem anderen ρ -Wert als für die Produkte (P) (Abb.I-2a). Sind zwischen den Reaktanden bei der Annäherung genügend starke elektronische Wechselwirkungen vorhanden, tritt ein "splitting" der Kurven auf, wobei das System auf dem unteren Kurvenzug verbleibt (Abb.I-2b). In diesem Fall spricht man von einem adiabatischen Prozeß, während im ersten Fall von einem nicht adiabatischen Prozeß gesprochen wird.

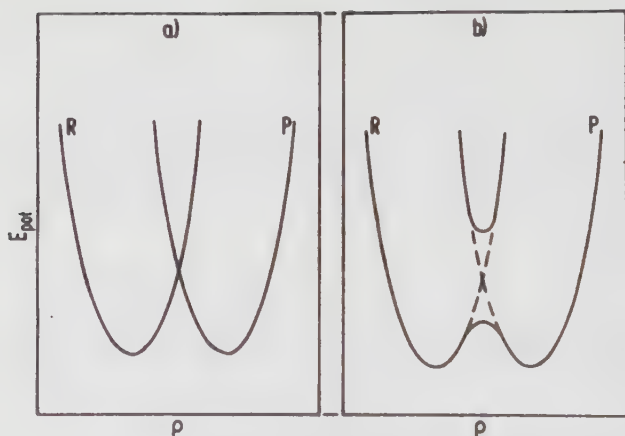


Abb.I-2: Energie-Reaktionskoordinaten-Diagramm nach Marcus
a) nicht adiabatische, b) adiabatische Reaktion

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt, wie häufig der Schnittpunkt der Kurven R und P erreicht wird (wie häufig der aktivierte Komplex gebildet wird).

Gegeben sei das Ion 1 mit dem Radius a_1 und der Ladung e_1 , umgeben von einem Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstanten D_s . Es bewirkt im Abstand r das Potential

$$\phi(r) = \frac{e_1}{D_s \cdot r} \quad (\text{I-6})$$

Davon ist der Betrag e_1/r dem Ion 1 und der Rest

$$\phi_{\text{pol}}(r) = \frac{e_1(D_s^{-1} - 1)}{r} \quad (\text{I-7})$$

der Polarisation der Umgebung im Abstand r zuzuordnen. Es soll die Energie berechnet werden, den Übergangskomplex durch die Umgebungspolarisation zu bilden. Dazu werden zwei reversible Schritte untersucht:

(1) Änderung der Ladung des Ions von e_1 auf $e_1^\ddagger$, wobei sich die Polarisation der Umgebung entsprechend ändert,

und (2) Polarisierung der Elektronenhülle unter Beibehaltung der erhaltenen Orientierungspolarisation, daß die ursprüngliche Ladung des Ions wieder erhalten wird.

zu (1)

Während der Umladung ist die Ladung des Ions

$$e_1(v) = e_1 + v \cdot (e^{\dagger} - e_1) \quad (\text{I-8})$$

Dabei ist v eine Laufzahl von 0 bis 1. Durch Änderung der Ladung entsteht an der Oberfläche des Ions das Polarisationspotential

$$\phi_{\text{pol}}(a_1) = \frac{e_1 + (e^{\dagger} - e_1) \cdot (D_s^{-1} - 1)}{a_1} \quad (\text{I-9})$$

Die aufgewandte Arbeit ist gegeben durch:

$$w_1 = \int_{v=0}^{v=1} \phi_{\text{pol}}(a_1) \cdot d\{v(e^{\dagger} - e_1)\} \quad (\text{I-10})$$

$$w_1 = \{e_1(e^{\dagger} - e_1) + \frac{1}{2}(e^{\dagger} - e_1)^2\} \cdot \frac{D_s^{-1} - 1}{a_1} \quad (\text{I-11})$$

zu (2)

Das Polarisationspotential bei einem gegebenen Wert v ist:

$$v \phi_{\text{pol}}(a_1) = e^{\dagger} \cdot (D_s^{-1} - 1)/a_1 + \Delta^v \phi_{\text{pol}}(a_1) \quad (\text{I-12})$$

wobei gilt:

$$\Delta^v \phi_{\text{pol}}(a_1) = v \cdot (e_1 - e^{\dagger}) \cdot (D_{\text{op}}^{-1} - 1)/a_1 \quad (\text{I-13})$$

D_{op} wird eingesetzt, weil nur die Elektronenpolarisation betrachtet wird. Dann gilt für die aufgewandte Arbeit:

$$w_2 = \int_{v=0}^{v=1} \phi_{\text{pol}}(a_1) \cdot d\{v(e_1 - e^{\dagger})\} \quad (\text{I-14})$$

$$w_2 = e^{\dagger}(e_1 - e^{\dagger}) \cdot (D_s^{-1} - 1)/a_1 + (e_1 - e^{\dagger})^2(D_{op}^{-1} - 1)/2a_1 \quad (I-15)$$

Die für den gesamten Prozeß aufzuwendende Arbeit ist dann:

$$w = \frac{1}{2a_1}(e^{\dagger} - e_1)^2 \cdot (D_{op}^{-1} - D_s^{-1}) \quad (I-16)$$

Für eine bimolekulare Reaktion gilt entsprechendes für das Ion 2. Wird außerdem noch die Wechselwirkung zwischen den Ionen berücksichtigt, ergibt sich für die zur Bildung des aktivierten Komplexes notwendige Arbeit (die freie Aktivierungsenergie) zu:

$$w = \{1/2a_1 \cdot (e_1^{\dagger} - e_1)^2 + 1/2a_2 \cdot (e_2^{\dagger} - e_2)^2 + 1/R \cdot (e_1^{\dagger} - e_1) \cdot (e_2^{\dagger} - e_2)\} (D_{op}^{-1} - D_s^{-1}) \quad (I-17)$$

Für die Produkte gilt Gl.I-17 entsprechend. Für den aktivierten Komplex lassen sich beliebige Wertepaare $e_1^{\dagger}$ und $e_2^{\dagger}$ wählen. Sie entsprechen verschiedenen Solvenspolarisationen im Übergangskomplex. Für diesen sind der Voraussetzung nach die potentielle Energie, die kinetische Energie und die Konfiguration, ausgehend von R oder P, gleich. Somit liegen die freie Energie U und die Entropie S bei einem gegebenen Abstand R fest und man kann die freie Reaktionsenergie ΔF_R formulieren:

$$\Delta F_R = \Delta F_R^{\dagger} - \Delta F_R^{\dagger}(P) \quad (I-18)$$

Der Index (P) bezieht sich auf die Produktseite. Der wahrscheinlichste Wert für $e_1^{\dagger}$ bzw. $e_2^{\dagger}$ ist der, bei dem die freie Aktivierungsenergie ein Minimum aufweist. Unter Einführung eines Multiplikators $-1 < m < 0$ und unter Berücksichtigung von $(e_1^{\dagger} - e_1) = -(e_2^{\dagger} - e_2)$ ergibt sich dann aus Gl.I-17 und Gl.I-18 zur Bestimmung von $e_1^{\dagger}$ bzw. $e_2^{\dagger}$ die Gleichung

$$\begin{aligned} & \{(e_1^\ddagger - e_1) \cdot (1 + m) + (e_1^\ddagger - e_1^{(P)}) \cdot m\} \cdot (1/a_1 + 1/R) \cdot \delta e_1^\ddagger \\ & + \{(e_2^\ddagger - e_2) \cdot (1 + m) + (e_2^\ddagger - e_2^{(P)}) \cdot m\} \cdot (1/a_2 + 1/R) \cdot \delta e_2^\ddagger = 0 \end{aligned}$$

(I-19)

Für beliebige $\delta e_1^\ddagger$ bzw. $\delta e_2^\ddagger$ ergibt sich für die effektive Ladung der Ionen am Schnittpunkt der Kurven R und P in der Abb.I-2:

$$e_1^\ddagger = e_1 + (e_1 - e_1^{(P)}) \cdot m \quad (I-20)$$

In der Abb.I-3 sind die Verhältnisse für drei verschiedene Werte für m dargestellt. Man erkennt, daß für $m = 0$ bzw. $m = -1$ für den Übergang von einer Kurve auf die andere keine Aktivierungsenergie notwendig ist: Im ersten Fall wäre also der Zustand der Reaktanden, im zweiten der der Produkte instabil. Für $-1 < m < 0$ ergibt sich eine Aktivierungsenergie.

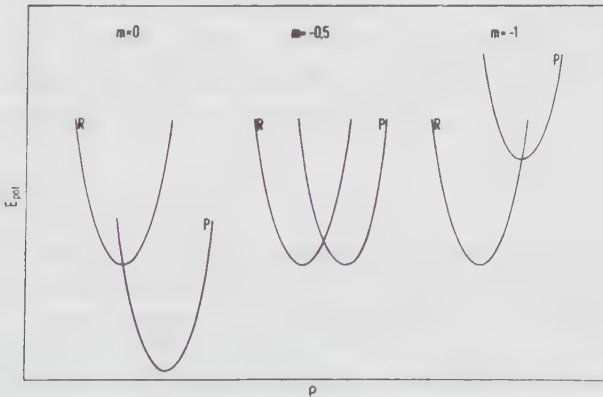


Abb.I-3: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von m

Faßt man die Beträge der Umgebungspolarisation unter Berücksichtigung der Beziehung

$$(e_1 - e_1^{(P)})^2 = (e_2 - e_2^{(P)})^2 = (e_1 - e_1^{(P)}) \cdot (e_2^{(P)} - e_2) \quad (\text{I-21})$$

zur "Solvensreorganisationsenergie λ_0 " zusammen, ergibt sich:

$$\lambda_0 = (1/2a_1 + 1/2a_2 - 1/R) \cdot (e_1^{(P)} - e_1)^2 \cdot (D_{\text{op}}^{-1} - D_{\text{s}}^{-1}) \quad (\text{I-22})$$

Die Aktivierungsenergie ist dann gegeben durch:

$$\Delta F_R^\ddagger = m^2 \cdot \lambda_0 \quad (\text{I-23})$$

Unter der Voraussetzung, daß die Kurvenzüge in den Abb. I-2 und I-3 Parabeln gleicher Öffnung sind, daß es sich also um harmonische Oszillatoren konstanter Frequenz handelt, ergibt sich mit $\Delta F_R = -(2m + 1) \cdot \lambda_0$ die Aktivierungsenergie zu

$$\Delta F_R^\ddagger = \frac{\lambda_0}{4} \left(1 + \frac{\Delta F_R}{\lambda_0}\right)^2 \quad (\text{I-24})$$

Es läßt sich zeigen, daß Beiträge zur Solvensreorganisationsenergie λ_1 , die nicht auf die Polarisierung der Umgebung zurückzuführen sind, zu λ_0 addiert werden.

Für den Fall der Elektrodenreaktion ergibt sich für die freie Reaktionsenergie unter Berücksichtigung der Coulomb-Energien, die beim An- und Abtransport der Ionen auftreten:

$$\Delta = -zF(E - E_0) + w_c^{(P)} - w_c \quad (\text{I-25})$$

$(E - E_0)$ bezeichnet die Überspannung, $(w_c^{(P)} - w_c)$ die Differenz der Coulombenergien. Die Solvensreorganisationsenergie ist für eine Elektrodenreaktion gegeben durch:

$$\lambda_0 = (1/2a_1 - 1/2R) \cdot (e_1^{(P)} - e_1)^2 \cdot (D_{\text{op}}^{-1} - D_{\text{s}}^{-1}) \quad (\text{I-26})$$

Da nur ein Ion seine Solvathülle ändert, sollte λ_0 für eine Elektrodenreaktion halb so groß wie bei der homogenen Reaktion sein. Die Aktivierungsenergie ist nun unter Vernachlässigung der Coulomb-Energie gegeben durch:

$$\Delta P_R^\ddagger = \frac{\lambda_0}{4} \left(1 + \frac{\Delta}{\lambda_0}\right)^2 \quad (\text{I-27})$$

Für den Durchtrittsfaktor α ergibt sich aus diesen Überlegungen

$$\alpha = \left(\frac{\partial \Delta P^\ddagger}{\partial \Delta}\right)_R = \frac{1}{2} \left(1 + \Delta/\lambda_0\right) \quad (\text{I-28})$$

Der Durchtrittsfaktor sollte also in der Nähe des Gleichgewichtspotentials $\alpha = 0,5$ sein und für Überspannungen im Bereich der Solvensreorganisationsenergie gegen 1 (anodisch) bzw. 0 (kathodisch) gehen.

2.2 Die Gurney-Gerischer-Theorie

Der Elektronentransfer wird in dieser Theorie als Tunnelprozeß durch die Doppelschicht behandelt. Die verschiedenen möglichen Solvatstrukturen der Redoxionen führen zu unterschiedlichen energetischen Niveaus, auf denen der Elektronentransfer stattfinden kann. Hauptsächliches Problem ist es, die Besetzungsdichte der Energieniveaus im Metall und im Elektrolyten zu beschreiben sowie die Tunnelwahrscheinlichkeit anzugeben.

Für ein Metall liefert die Fermi-Statistik für die Besetzung der Energieniveaus die Ausdrücke

$$f(E - E_F) = \left\{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)\right\}^{-1} \quad (\text{I-29a})$$

für die besetzten Terme und entsprechend

$$1 - f(E - E_F) = \left\{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)\right\}^{-1} \quad (\text{I-29b})$$

für die unbesetzten Terme. Multipliziert mit der Termdichte $D(E)$ ergibt sich die Zahl der besetzten Terme $N_b(E)$ bzw. die der unbesetzten Terme $N_u(E)$:

$$N_b(E) = D(E) \cdot f(E - E_F) \quad (\text{I-30a})$$

$$N_u(E) = D(E) \cdot f(E_F - E) \quad (\text{I-30b})$$

Für die Lage der Energieterme des Redoxsystems gelten folgende Überlegungen: Offenbar repräsentieren die Ionen der reduzierten Spezies (Red.solv.) die besetzten Zustände, die der oxidierten Phase (Ox.solv.) die unbesetzten Zustände. Die Fluktuationen in der Solvathülle führen zu einer zeitlichen Veränderung der Energieterme jedes einzelnen Ions. Mit Gurney läßt sich der Einfluß durch die Einführung einer Reaktionskoordinate ρ , die in etwa dem mittleren Abstand der Solvatmolekeln vom Zentralion entspricht, darstellen. Die Funktionen $E(\rho)$ sind für beide Spezies in der Abb.I-4 aufgetragen:

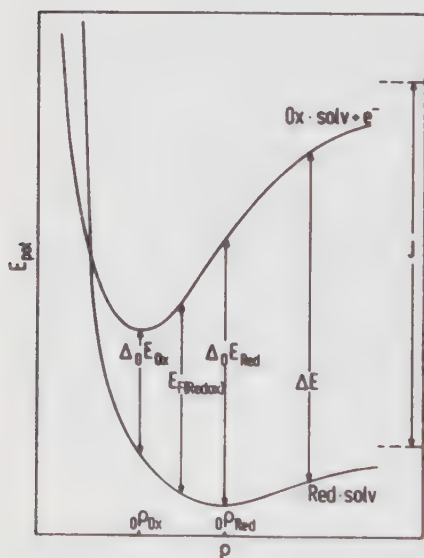


Abb. I-4:
Energie-Reaktionskoordinaten-Diagramm nach Gurney und Gerischer

Die beiden Kurven entstehen durch Überlagerung der repulsiven und der attraktiven Wechselwirkungskräfte der Ionen mit den Solvensmolekeln. Das höhergeladene Ion (im Falle von Kationen also die oxidierte Spezies) wird auf Grund der größeren Polarisierung der Lösungsmittelmolekeln und der geringeren Reichweite der repulsiven Kräfte seine Gleichgewichtslage bei kleineren ρ -Werten haben.

Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips sind Elektronenübergänge nur bei konstanten ρ -Werten möglich. Die dabei auftretende Änderung der Elektronenenergie ist dann:

$$E(\rho) = E_{\text{Red}}(\rho) - E_{\text{Ox}}(\rho) \quad (\text{I-31})$$

Die Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Elektronenzustand anzutreffen, ist unter Beachtung der unterschiedlichen Realisierungsmöglichkeiten eines Zustands gegeben durch

$$W_{\text{Ox}}(\rho) = \frac{G(\rho) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Ox}}(\rho) - E_{\text{Ox}}(\rho_0)}{kT}\right)}{\int_0^{\infty} G(\rho) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Ox}}(\rho) - E_{\text{Ox}}(\rho_0)}{kT}\right) d\rho} \quad (\text{I-32a})$$

für die unbesetzten Terme und durch

$$W_{\text{Red}}(\rho) = \frac{G(\rho) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Red}}(\rho) - E_{\text{Red}}(\rho_0)}{kT}\right)}{\int_0^{\infty} G(\rho) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Red}}(\rho) - E_{\text{Red}}(\rho_0)}{kT}\right) d\rho} \quad (\text{I-32b})$$

für die besetzten Terme. Der Gewichtungsfaktor $G(\rho)$ ist aufgrund des Franck-Condon-Prinzips für beide Funktionen gleich. Aus dieser Voraussetzung folgt, daß auch die Besetzung der Energieterme im Elektrolyten der Fermi-Statistik gehorcht. Da E eine eindeutige und stetige Funktion von ρ ist, lassen sich die Gleichungen I-32a und I-32b unter Einführung der Funktionen $h(\Delta E)$ für die oxidierte Spezies und $l(\Delta E)$ für die reduzierte Spezies, die sich der Abb. I-4 unmittelbar entnehmen lassen, umformulieren zu:

$$W_{\text{Ox}}(E) = \frac{g(\Delta E) \cdot \exp\{-h(\Delta E)/kT\}}{\int_0^{\infty} g(\Delta E) \cdot \exp\{-h(\Delta E)/kT\} d\Delta E} \quad (\text{I-33a})$$

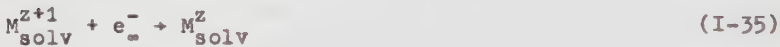
$$W_{\text{Red}}(E) = \frac{g(\Delta E) \cdot \exp\{-l(\Delta E)/kT\}}{\int_0^{\infty} g(\Delta E) \cdot \exp\{-l(\Delta E)/kT\} d\Delta E} \quad (\text{I-33b})$$

Durch Multiplikation mit der jeweiligen Konzentration ergibt sich die Zahl der auf einem Energieniveau zur Verfügung stehenden Terme:

$$N_{Ox}(\Delta E) = c_{Ox} \cdot W_{Ox}(\Delta E) \quad (I-34a)$$

$$N_{Red}(\Delta E) = c_{Red} \cdot W_{Red}(\Delta E) \quad (I-34b)$$

Unterstellt man, daß sich die Funktionen $h(\Delta E)$ und $l(\Delta E)$ nicht wesentlich unterscheiden, wird die Änderung des chemischen Potentials für den Prozeß



gegeben durch:

$$\Delta \mu_{Redox} = N_L \cdot \{E_{Red}(\rho_O) - E_{Ox}(\rho_O)\} - RT \cdot \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad (I-36)$$

Das Potential $\Delta \mu_{Redox}/N_L$ bezeichnet das Fermipotential des Elektrolyten. Es ist für den Fall $c_{Ox} = c_{Red}$ schematisch in der Abb. I-4 eingetragen.

Die Überlegungen galten bislang für die isolierten Phasen. Taucht die Elektrode in den Elektrolyten, muß eine neue gemeinsame Bezugsskala eingeführt werden. Der bisherige Bezugspunkt, das Elektron im Vakuum unendlich weit entfernt, läßt sich wegen der Aufladung der Phasengrenze nicht verwenden, da das auftretende Galvanipotential $\Delta \phi_O$ prinzipiell nicht bestimmbar ist. Deshalb wird das Ferminiveau des Redoxsystems als Bezugspunkt gewählt. Das Ferminiveau des Metalls ist gegenüber der bisherigen Skala um den Betrag $e_O \cdot \Delta \phi_O$ verschoben. Es gilt:

$$i_+(\Delta \phi_O) = i_-(\Delta \phi_O) = i_O \quad (I-37)$$

aber auch:

$$j_+(E, \Delta \phi_O) \cdot dE = j_-(E, \Delta \phi_O) \cdot dE = j_O(E, \Delta \phi_O) \cdot dE \quad (I-38)$$

Es sind also die Teilströme auf jedem Energieniveau gleich.

Allgemein verschiebt sich die Lage der Energieterme im Metall um den Betrag $e_0 \cdot \Delta\phi_1 = e_0 \cdot (\Delta\phi_0 + \eta)$. Für metallische Elektroden gilt aufgrund der hohen Elektronenkonzentration $\Delta\phi_1 = \Delta\phi_H$, dem Spannungsabfall in der Helmholtzschicht, sofern der Einfluß der diffusen Doppelschicht vernachlässigt werden kann.

Der Stromfluß durch die Elektrode innerhalb des Energieintervalls dE ist proportional der Zahl der zur Verfügung stehenden Donatoren und Akzeptoren:

$$j_+(E) \cdot dE = e_0 \cdot v_+(E) \cdot N_u(E) \cdot N_{Red}(E) \cdot dE \quad (I-39a)$$

$$j_-(E) \cdot dE = e_0 \cdot v_-(E) \cdot N_b(E) \cdot N_{Ox}(E) \cdot dE \quad (I-39b)$$

N_u und N_b sind durch die Gleichung I-30 gegeben, entsprechend sind N_{Red} und N_{Ox} in Gl. I-34 definiert. Als Proportionalitätsfaktor tritt der Frequenzfaktor v_+ bzw. v_- auf, der die Übergangswahrscheinlichkeit des Elektrons durch die Potentialbarriere der Phasengrenze angibt. Gerischer zeigte, daß die Übergangswahrscheinlichkeit in beiden Richtungen gleich groß ist: $v_+ = v_- = v$.

Der Frequenzfaktor $v(E)$ soll zunächst für den Fall der eindimensionalen Rechteckschwelle angegeben werden (vergleiche dazu Abb. I-5!).

$$v'(E_k) = \frac{16 \cdot \sqrt{m/m_{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{4\pi d}{h} \cdot \sqrt{2m \cdot \Delta E}\right)}{1 + \frac{m}{m_{eff}} \cdot \left(\frac{E_a}{\Delta E} + \frac{E_a}{E_k} + \frac{\Delta E}{E_k}\right)} \quad (I-40)$$

Es bedeuten d die Breite der Potentialschwelle, E_a ist die Energie des Grundterms im Redoxion, E_k ist die kinetische Energie der Elektronen im Leitungsband des Metalls (bezogen auf die Unterkante des Leitungsbandes), ΔE ist die Höhe der Potentialschwelle, bezogen auf E_k . Die Größen m und m_{eff} bezeichnen die Ruhemasse und die effektive Masse des Elektrons.

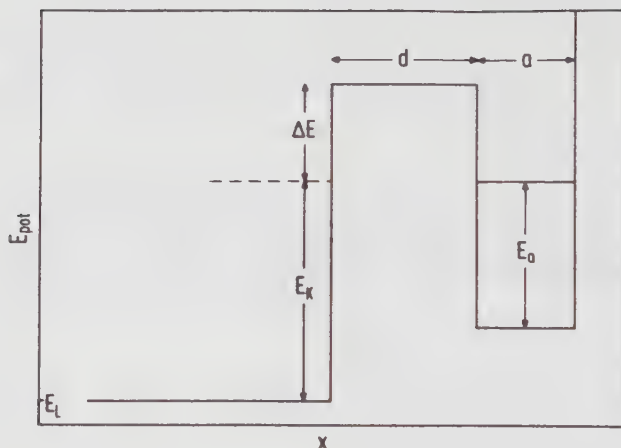


Abb.I-5: Schematisches Energie-Abstands-Diagramm zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit

Die Berücksichtigung der Kugelsymmetrie des Redoxions führt zu der Einschränkung, daß Elektronen, die senkrecht gegen die Potentialschwelle laufen, diese bevorzugt durchtunneln können: Unter der Voraussetzung, daß E_a konstant ist, daß also keine angeregten Elektronenzustände im Redoxsystem beteiligt sind, darf der Betrag der Geschwindigkeitskomponenten in y- und z-Richtung keinen größeren Beitrag zur gesamten kinetischen Energie des Elektrons liefern als h/τ , dem durch die Heisenberg'sche Unschärferelation gegebenen Energieintervall ΔE_a .

Es gilt für den Raumwinkel, aus dem die Elektronen der kinetischen Energie E_k die Schwelle durchtunneln können:

$$\omega(E_k) = \omega_0 \cdot \frac{m_{\text{eff}} \cdot E_a}{m \cdot E_k} \quad (\text{I-41})$$

Der Winkel ω_0 bezeichnet den Wert für den Grenzfall $E_k(x) = 0$. Der Frequenzfaktor berechnet sich nun zu:

$$v(E) = v'(E) \cdot \frac{\omega_0}{4\pi} \cdot \sqrt{2E_a/m} \cdot a^3 \quad (I-42)$$

In Anlehnung an Abb.I-5 soll a den Ionendurchmesser bezeichnen.

Zur Berechnung der Austauschstromdichte nach Gl.I-38 und Gl.I-39 werden folgende Vereinfachungen durchgeführt: Sowohl der Frequenzfaktor als auch die Termdichte im Metall werden als konstant angesehen. Der Einfluß der Energie auf diese beiden Größen ist zu vernachlässigen gegenüber der Änderung der Besetzungsdichte der Terme im Redoxelektrolyten, solange E_k und E_a in derselben Größenordnung liegen.

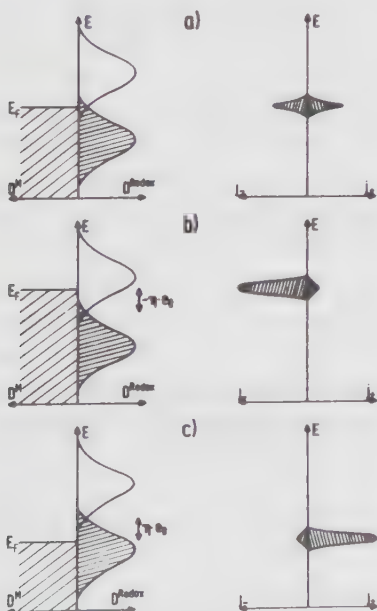


Abb. I-6:

Verteilungsfunktionen $D(E)$ im Metall und im Elektrolyten sowie die Funktion $j(E)$ für

- a) $\eta = 0$
- b) $\eta < 0$
- c) $\eta > 0$

Diese Vereinfachungen lassen sich auch für nicht zu große Überspannungen aufrechterhalten, sodaß sich der Zusammenhang zwischen den Verteilungsfunktionen $D(E)$ und den resultierenden Stromdichten $j(E)$ darstellen läßt (Abb.I-6). Auffälligstes Resultat ist, daß der Elektronentransfer hauptsächlich am Fermi-niveau des Metalls geschieht: Hier ist das

Produkt $N_{\text{Metall}} \cdot N_{\text{Redox}}$ am größten. Gerischer schätzte ab, daß etwa 90% des Gesamtumsatzes im Bereich $E_F(\text{Metall}) + 0,13 \text{ eV}$ geschieht.

Im Falle kathodischer Überspannung wird die Aufladung des Metalls $\Delta\phi_0$ um η geändert, das Fermi-niveau wird um den Betrag $e_0 \cdot \eta$ angehoben. Dadurch nimmt der kathodische Teilstrom zu und der anodische ab, weil sich die Termdichten D_{Ox} und D_{Red} am Fermi-niveau entsprechend ändern. Analog wird bei anodischer Überspannung das Fermi-niveau des Metalls gesenkt: Nun ist der Elektronentransfer in Richtung auf das Metall bevorzugt.

Bei nicht zu hohen Überspannungen lassen sich die Termdichten im Redoxsystem schreiben als:

$$D_{\text{Redox}}(E) = 1/2 \cdot D(E_{F,\text{Redox}}) \cdot \left\{ \exp\left(\frac{(1 - \alpha) \cdot (E - E_{F,\text{Redox}})}{kT} \right) + \exp\left(- \frac{\alpha \cdot (E - E_{F,\text{Redox}})}{kT} \right) \right\}$$

$$= D_{\text{Ox}}(E - E_{F,\text{Redox}}) + D_{\text{Red}}(E - E_{F,\text{Redox}})$$

(I-43)

Der Faktor α liegt zwischen 0 und 1. Daraus berechnet sich die makroskopisch beobachtbare Stromdichte durch Integration der Gl. I-39 zu:

$$i_+(\eta) = i_0 \cdot \frac{v(E_{F,\text{Redox}} - e_0 \cdot \eta)}{v(E_{F,\text{Redox}})} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot F \cdot \eta}{RT} \right) \quad (\text{I-44a})$$

$$i_-(\eta) = i_0 \cdot \frac{v(E_{F,\text{Redox}} - e_0 \cdot \eta)}{v(E_{F,\text{Redox}})} \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha) \cdot F \cdot \eta}{RT} \right) \quad (\text{I-44b})$$

Voraussetzung ist wieder: $v(E)$ und $D(E)_{\text{Metall}}$ seien konstant. Dann läßt sich auch die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte darstellen:

$$i_0 = c_{\text{Ox}}^{\alpha} \cdot c_{\text{Red}}^{(1-\alpha)} \quad (\text{I-45})$$

Ein Aspekt dieser Theorie, nämlich der Einfluß des Redoxsystems auf die Gestalt der Potentialschwelle, kann wegen der ohnehin notwendigen Vereinfachung der Form der Energiebarriere als Trapeزشwelle vernachlässigt werden. Auf die Besonderheiten der Halbleiterelektroden soll im Rahmen der Diskussion eingegangen werden, soweit sie zur Interpretation der Meßwerte beitragen.

2.3 Die Levich-Dogonadze-Theorie

Diese Theorie geht in ihren Ansätzen von ähnlichen Voraussetzungen wie die Marcus-Theorie aus. Betrachtet wird ein Redoxion mit fester primärer Solvatsphäre, daß durch die Polarisierung der Umgebung energetisch beeinflusst wird und dadurch die Aktivierungsenergie zum Elektronenaustausch mit der Elektrode bzw. einem anderen Ion aufbringt. Tunnelprozesse aus dem Gleichgewichtszustand der Solvathülle werden ebenso wie bei Gerischer ausgeschlossen: Während der Lebensdauer des so entstehenden angeregten Zustands ($\sim 10^{-15}$ s) kann die aufzubringende bzw. abzuführende Solvensreorganisationsenergie nicht durch Phononen (mit einer mittleren Energie in der Größenordnung von kT) umgesetzt werden.

Da die Translation der Solvensmolekeln (Sprungdauer $\sim 10^{-8}$ s) langsam ist im Vergleich zur Dauer des Elektronentransfers, wird die Polarisierung der Ionenumgebung

$$\vec{P} = \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (\text{I-46})$$

örtlich und zeitlich durch Schwingungen der Molekeln um die Ruhelage variieren. Unter Anwendung des Modells des harmonischen Oszillators ist die dabei auftretende Energieänderung

$$E = \sum_k \epsilon \alpha(\omega_k) \cdot \{ \vec{P}_k^2 + \omega_k^{-2} (d\vec{P}_k/dt)^2 \} dv \quad (\text{I-47})$$

Wenn die Wellenlänge groß gegen die Abstände der Solvensmolekeln ist, läßt sich die Dispersion vernachlässigen:

$$E = \alpha(\omega_0) \cdot \int (\vec{P}^2 + \omega_0^{-2} (d\vec{P}/dt)^2) dV \quad (I-48)$$

Wird die dielektrische Verschiebung von $\vec{D} = 0$ auf $\vec{D}_0$ geändert, gilt für die Polarisation des Mediums:

$$\vec{P}_{\text{total}} = \frac{D_s - 1}{4\pi D_s} \cdot \vec{D}_0 \quad (I-49)$$

Sie teilt sich in einen Anteil $\vec{P}_{\text{el}}$ der Elektronenpolarisation und einen Anteil $\vec{P}_{\text{solv}}$ der Orientierungspolarisation der Solvensmolekeln auf:

$$\vec{P}_{\text{el}} = \frac{D_{\text{op}} - 1}{4\pi D_{\text{op}}} \cdot \vec{D}_0 \quad (I-50a)$$

$$\vec{P}_{\text{solv}} = \left(\frac{1}{D_{\text{op}}} - \frac{1}{D_s} \right) \cdot \frac{\vec{D}_0}{4\pi} \quad (I-50b)$$

Die Energie, die zur Umorientierung der Solvensmolekeln benötigt wird, ist gegeben durch:

$$W = \int_0^{\vec{D}_0} \int_0^{\vec{D}_0} \vec{D} \delta P + \int_0^{\vec{D}_0} \vec{D} \delta P dV \quad (I-51)$$

Dabei wird die Annahme gemacht, daß bei der Aufhebung der dielektrischen Verschiebung $\vec{D} \rightarrow 0$ nur die Polarisation der Elektronen schnell genug folgen kann:

$$W = \frac{1}{8\pi} \cdot \int (1/D_{\text{op}} - 1/D_s) \cdot \vec{D}_0^2 \cdot dV \quad (I-52)$$

$$W = 2\pi \cdot \frac{D_{\text{op}} \cdot D_s}{D_s - D_{\text{op}}} \cdot \int \vec{P}^2(\vec{r}) dV \quad (I-53)$$

Für den Grenzfall unendlicher Wellenlänge läßt sich hieraus der Faktor $\alpha(\omega_0)$ durch die statische und die optische Dielektrizitätskonstante ausdrücken:

$$\alpha(\omega_0) = 2\pi \cdot \frac{D_{op} \cdot D_s}{D_s - D_{op}} \quad (I-54)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons W_{ms} vom Metall in die Lösung ist gegeben durch:

$$W_{ms} = \frac{4\pi^3}{h^2 k \cdot T \cdot \lambda} \cdot |L_{ms}|^2 \cdot \exp\left(-\frac{(T_s - T_m + \lambda)^2}{4\lambda kT}\right) \quad (I-55)$$

Die der Gegenreaktion ist gegeben durch:

$$W_{sm} = W_{ms} \cdot \exp\left(\frac{T_s - T_m}{kT}\right) \quad (I-56)$$

Die Symbole haben folgende Bedeutung:

$$T_s = E_{Red} - \frac{D_s - 1}{8\pi D_s} \cdot \int D_{Red}^2 \cdot dV + (z - 1)e_0 \cdot \phi(x) \quad (I-57)$$

$$T_m = -\frac{D_s - 1}{8\pi D_s} \cdot \int D_{Ox}^2 \cdot dV + E_k - e_0 \cdot \phi_m - U_0 \quad (I-58)$$

Es bedeuten E_{Red} die Energie des Elektrons im Ion, E_k seine Energie im Metall, U_0 seine Bindungsenergie im Metall, ϕ_m und $\phi(x)$ sind die Potentiale im Metallinnern und am Ort des Ions in der Helmholtzschicht.

Das Austauschintegral $|L_{ms}|$ ist gegeben durch:

$$|L_{ms}| = \int \Psi_{Red}^* \cdot \left\{ \frac{m \cdot e_0^2}{\vec{r} - \vec{R}} + e_0 \cdot \phi(x) \right\} \cdot \Psi_m \cdot dV \quad (I-59)$$

Dabei bedeuten Ψ_{Red} und Ψ_m die Wellenfunktionen des Elektrons im Ion bzw. im Metall. Bei der Beteiligung von d-Orbitalen gilt näherungsweise:

$$L \propto \exp(-\text{const.} \cdot x) \quad (I-60)$$

Unter sonst gleichen Bedingungen sollte der Strom also mit dem Abstand x des Ions von der Elektrode exponentiell fallen. Allgemein läßt sich der kathodische bzw. der anodische

Stromfluß durch die Elektrode darstellen durch (vergl. Gl.I-39!):

$$i_+ = e_o \cdot \int_0^{\infty} c_{\text{Red}}(x) dx \cdot \int W_{\text{ms}}(x, E) \cdot f(E_F - E) \cdot D(E) \cdot \exp\left(\frac{T_s - T_m}{kT}\right) \cdot dE \quad (\text{I-61})$$

$$i_- = e_o \cdot \int_0^{\infty} c_{\text{Ox}}(x) dx \cdot \int W_{\text{ms}}(x, E) \cdot f(E - E_F) \cdot D(E) \cdot dE \quad (\text{I-62})$$

Folgende Annahmen werden gemacht, um die Integrale zu lösen: (a) Die Gleichgewichtsverteilung der Ionen vor der Elektrode soll durch den Stromfluß nicht beeinflusst werden. (b) Der Abstand des Ions von der Elektrode soll so groß sein, daß die Reaktion nicht adiabatisch verläuft. (c) Der Elektronenaustausch soll in der Nähe des Fermi-niveaus des Metalls erfolgen, sodaß die Näherung

$$\frac{f(E_F - E)}{f(E - E_F)} = \exp\left(\frac{E - E_F}{k \cdot T}\right) \quad (\text{I-63})$$

anzuwenden ist. Für die Verteilung der Ionen in der Doppelschicht wird der Boltzmann-Faktor

$$\frac{c_{\text{Red}}(x)}{c_{\text{Ox}}(x)} = \frac{\bar{c}_{\text{Red}}}{\bar{c}_{\text{Ox}}} \exp\left(\frac{e_o \cdot \{\phi(x) - \phi_{\infty}\}}{kT}\right) \quad (\text{I-64})$$

angesetzt. Dabei bezeichnen die Konzentrationen $\bar{c}$ die Konzentration in der Lösung, ϕ_{∞} ist das Potential in der Lösung unendlich weit von der Elektrode entfernt. Der Gesamtstrom ist dann gegeben durch:

$$i = e_o \cdot \int D(E) \cdot f(E - E_F) \cdot c_{\text{Ox}}(x) \cdot W_{\text{ms}}(x, E) \cdot dx \cdot dE \cdot \left\{ \exp\left(\frac{-E_F - kT \ln(\bar{c}_{\text{Ox}}/\bar{c}_{\text{Red}}) + \Delta E_{\text{solv}} - U_o + e_o (\phi_m - \phi_o) - E_{\text{Red}}}{kT}\right) - 1 \right\} \quad (\text{I-65})$$

Hier wurde die Differenz der Solvatationsenergien nach Born eingeführt:

$$\Delta E_{\text{solv}} = \frac{D_s - 1}{8\pi D_s} \cdot \int (\tilde{D}_{\text{Ox}}^2 - \tilde{D}_{\text{Red}}^2) \cdot dV \quad (\text{I-66})$$

Der Ausdruck in der geschweiften Klammer der Gl. I-65 ist von x und E unabhängig. Mit den Ausdrücken

$$(\phi_m - \phi_o)_1 = (\phi_m - \phi_o)_{i=0} + \eta \quad (\text{I-67})$$

und

$$(\phi_m - \phi_o)_{i=0} = E_{\text{Red}} + E_F - U_o + kT \ln(\bar{c}_{\text{Red}}/\bar{c}_{\text{Ox}}) - \Delta E_{\text{solv}} \quad (\text{I-68})$$

geht die Gleichung I-65 über in:

$$i = i_- \cdot \left\{ \exp\left(\frac{e_o}{kT}\right) - 1 \right\} = i_+ \{ 1 - \exp\left(\frac{e_o}{kT}\right) \} \quad (\text{I-69})$$

Zur Bestimmung von i_+ bzw. i_- müssen die Gleichungen I-61 bzw. I-62 integriert werden. Zur Vereinfachung dienen folgende Überlegungen: Die Konzentration $c(x)$ fällt der Voraussetzung nach steil mit der Entfernung x von der Elektrode, andererseits fällt die Übergangswahrscheinlichkeit schnell mit wachsendem x , sodaß ein scharf ausgeprägtes Maximum x_{max} zu erwarten ist, von dem aus der Elektronentransfer hauptsächlich geschieht. Levich nimmt an, daß x_{max} identisch ist mit dem minimalen Abstand ξ_r des Ions mit intakter primärer Solvathülle von der Elektrode, die mit einer Monoschicht Wasser bedeckt ist. Vernachlässigt man ferner die Abhängigkeit der Termdichte im Metall von der Energie,

$$D(E) \approx \frac{2m_{\text{eff}} \cdot \sqrt{E}}{h^2} \quad (\text{I-70})$$

so erhält man beispielsweise für den kathodischen Stromfluß den Ausdruck:

$$i_- = e_o \cdot c_{Ox}(\xi_r) \cdot D(E) \cdot \int W_{ms}(\xi_r, E) \cdot f(E - E_F) \cdot dE \quad (I-71)$$

Die Integration lässt sich in den Grenzen 0 bis zur unteren Valenzbandkante durch Laplace-Transformation durchführen und ergibt:

$$i = e_o \cdot \xi_r \cdot D(E) \cdot \frac{4\pi^3}{h^2 \cdot k \cdot T} \cdot |L_{ms}|^2 \cdot \bar{c}_{Ox} \cdot \{1 - \exp(-\frac{e_o \cdot \eta}{kT})\} \cdot \exp(-\frac{z \cdot e_o \cdot (\phi_H - \phi_o)}{kT}) \cdot \exp(-\frac{\{\lambda + e_o \cdot \eta + e_o \cdot (\phi_o - \phi_H) + kT \ln(c_{Ox}/c_{Red})\}^2}{4 \cdot \lambda \cdot k \cdot T}) \quad (I-72)$$

Bei genügend hoher Leitelektrolytkonzentration wird $\phi_o - \phi_H = 0$. Dann gilt für konstante Konzentrationen und für kleine Überspannungen ($\lambda \gg e_o \cdot \eta$):

$$i = \text{const.} \cdot \{ \exp(-\frac{e_o \cdot \eta}{2kT}) - \exp(\frac{e_o \cdot \eta}{2kT}) \} \quad (I-73)$$

Der Durchtrittsfaktor sollte also $\alpha = 0,5$ sein. Abweichungen sind bei Systemen mit kleinen Solvensreorganisationsenergien und bei großen Überspannungen zu erwarten.---

In diesem Abschnitt wurde versucht, drei der wesentlichen Theorien zum Mechanismus des Elektronentransfers zusammenzufassen und zu vergleichen.

Es ist überraschend, welche Vereinfachungen offensichtlich zulässig sind, wenn man die experimentell vielfach bestätigte Tafel-Beziehung $\eta = a + b \cdot \log i$ mit dem jeweiligen Ansatz vergleicht.

3. Versuchsgrundlagen

3.1 Elektrodenmaterialien

In der folgenden Übersicht sollen die wichtigsten Daten für das Platin und das Gold zusammengestellt werden, soweit sie für die Versuche relevant erscheinen.

3.1.1 Platin und Platinoxide

Platin gehört mit einer Dichte von $\rho = 21,43 \text{ g/cm}^3$ in die Gruppe der "schweren Platinmetalle". Es kristallisiert kubisch-flächenzentriert, die Gitterkonstante beträgt $a_{\text{Pt}} = 3,92 \text{ \AA}$. Durch Walzen oder durch Ziehen erhalten die Kristallite eine Vorzugsorientierung, und zwar wird die $\{111\}$ -Fläche bevorzugt parallel zur Zugrichtung, aber senkrecht zur Walzrichtung ausgerichtet. Diese Orientierung sollte auch bevorzugt bei den verwandten Elektroden auftreten. Der Atomradius des freien Pt-Atoms wurde von Slater⁴⁸ aus der Elektronenkonfiguration ($5s^2 5p^6 5d^9 6s$, Unterschalen voll besetzt) zu $r_{\text{Pt}} = 2,31 \text{ \AA}$ berechnet. Röntgenographisch findet man den Wert $r_{\text{Pt}} = 1,38 \text{ \AA}$. Der Radius des freien Pt^{2+} -Ions wird zu $r_{\text{Pt}^{2+}} = 0,96 \text{ \AA}$ angenommen, der des Pt^{4+} -Ions zu $r_{\text{Pt}^{4+}} = 0,64 \text{ \AA}$.

Bei Temperaturen knapp oberhalb 400°C zeigt massives Platin an der Luft Anlauffarben, die gebildeten Oxide werden oberhalb 800°C wieder abgebaut. Präparativ bildet sich PtO durch Oxidation von massivem oder besser feinverteiltem Platin durch Sauerstoff unter etwa 8 atm Druck bei 400°C im Autoklaven. Es hat die Dichte $\rho = 14,92 \text{ g/cm}^3$. Durch Fällung aus $\text{K}_2\{\text{PtCl}_4\}$ -Lösung durch Na_2CO_3 entsteht in der Siedehitze hydratisiertes PtO.

Platindioxid PtO_2 entsteht neben PtO bei der Oxidation von Pt unter hohem Sauerstoffdruck bei 350°C . Es ist säureunlöslich und zerfällt oberhalb 400°C unter Bildung von PtO. Aus einer Lösung von $\text{K}_2\{\text{Pt}(\text{OH})_6\}$ fällt durch Zusatz von Essigsäure weißes $\text{H}_2\{\text{Pt}(\text{OH})_6\}$ ($= \text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), das durch Erhitzen in das schwarze, wasserfreie PtO_2 übergeführt werden kann.

3.1.2 Anodische Oxidschichten auf Platin

Das Vorliegen von Oxidschichten statt adsorbierten oder dermasorbierten Sauerstoffs bei der anodischen Polarisation oberhalb $\epsilon_{\text{hess}} = 1,0 \text{ V}$ wird heute kaum noch bezweifelt. Treibende Kraft für die auftretenden Platzwechselreaktionen ist nach einem Modell von Vetter und Schultze die hohe Feldstärke im Oxid²⁰⁻²². Für den in dieser Arbeit untersuchten Potentialbereich von $\epsilon_{\text{H}} = 1,2 \text{ V}$ bis $\epsilon_{\text{H}} = 2,1 \text{ V}$ wird ein einheitliches Oxid gebildet, wie es auch ellipso-metrische Messungen⁴⁹⁻⁵² bestätigen. Ihm wird die Zusammensetzung PtO zugeordnet. Bei höheren Potentialen und vor allem nach längeren Bildungszeiten fanden Veselovsky et al. ein halbleitendes Oxid, für das die Zusammensetzung PtO_2 angegeben wird⁵³⁻⁵⁷.

3.1.3 Gold und Goldoxide

Gold ist das schwerste der Metalle der ersten Nebengruppe mit einer Dichte von $\rho_{\text{Au}} = 19,21 \text{ g/cm}^3$. Es kristallisiert wie das Platin kubisch-flächenzentriert mit einer Gitterkonstanten $a_{\text{Au}} = 4,07 \text{ \AA}$. Im Gegensatz zum Platin bilden sich Zugtexturen, in denen je zur Hälfte $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Flächen parallel zur Zugrichtung liegen. Für mechanisch polierte Oberflächen wird eine Verdichtung der obersten Atomlagen ($\approx 50 \text{ \AA}$) diskutiert.

Der Radius des freien Goldatoms wurde von Slater⁴⁸ aus der Elektronenkonfiguration ($5s^2 5p^6 5d^{10} 6s$, Unterschalen voll besetzt) zu $r_{\text{Au}} = 2,22 \text{ \AA}$ berechnet, während aus röntgenographischen Messungen der Wert $r_{\text{Au}} = 1,44 \text{ \AA}$ folgt.

Im Gegensatz zum Platin ist Gold auch in der Hitze gegen Sauerstoff beständig. Gold-III-Oxid läßt sich durch Fällung aus $\text{H}(\text{Au}(\text{Cl})_4)$ -Lösung mit Na_2CO_3 nur hydratisiert darstellen. Beim Versuch der Entwässerung zerfällt es in die Elemente. Gold-I-Oxid disproportioniert sofort in Au und Gold-III-Oxid.

3.1.4 Anodische Oxidschichten auf Gold

Nach Untersuchungen von Veselovsky et al. ⁵⁸⁻⁶² und von Lohrengel ⁶³⁻⁶⁵ ist auf Goldelektroden weitaus eher mit der Bildung einer Oxidphase zu rechnen als am Platin. Während das zunächst bei Potentialen oberhalb $\epsilon_H = 1,4$ V gebildete Oxid I nach dem Vetter-Schultze-Modell zu verstehen ist, erweist sich das oberhalb $\epsilon_H = 2,0$ V gebildete Oxid II als gut elektronenleitend, also als nahezu feldfrei. Es wird im Gegensatz zum Oxid I (Au_2O_3) als $Au(OH)_3$ formuliert und wächst linear mit der Zeit.

3.1.5 Thermodynamische Grundlagen

Die Normalpotentiale der verschiedenen möglichen Elektrodenmetallreaktionen sind nur sehr ungenau bekannt. Das ist hauptsächlich auf die Schwierigkeit zurückzuführen, definierte Konzentrationen der freien Gold- bzw. Platinionen zu erhalten. Als Literaturwerte findet man:

1. $Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e^-$	$E_o = 1,20$ V	66
2. $Pt + H_2O \rightleftharpoons PtO + 2H^+ + 2e^-$	$E_o = 0,98$ V	67,68
3. $PtO + H_2O \rightleftharpoons PtO_2 + 2H^+ + 2e^-$	$E_o = 1,10$ V	67,68
4. $Au \rightleftharpoons Au^+ + e^-$	$E_o = 1,68$ V	69
5. $Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e^-$	$E_o = 1,50$ V	70
6. $Au + 3H_2O \rightleftharpoons Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e^-$	$E_o = 1,36$ V	71
7. $Au + 3H_2O \rightleftharpoons Au_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$	$E_o = 1,36$ V	72

3.2 Redoxsysteme

Im folgenden Abschnitt sollen die speziellen Eigenschaften der verschiedenen verwandten Redoxsysteme beschrieben werden. Außerdem werden die wichtigsten Arbeiten, die sich mit der Kinetik des jeweiligen Systems befassen, vorgestellt.

3.2.1 Auswahlkriterien für die Redoxsysteme

Vorgegeben ist aufgrund der Problemstellung, daß an Elektroden weit oberhalb des Ladungsnullpunktes gearbeitet wird. Für nicht adiabatische Elektronentransferreaktionen sollten sich also bevorzugt kationische Redoxsysteme eignen.

Das Normalpotential sollte so liegen, daß einerseits im Bereich Überwiegender Durchtrittshemmung gemessen wird, andererseits die Oxidschicht während der Messung noch nicht geändert wird. Schließlich muß auch eine genügend große Varianz der Schichtdicke möglich sein, ohne daß durch die Anwendung zu hoher Potentiale die Oberflächeneigenschaften der Elektrode wesentlich beeinflußt werden.

3.2.2 Das System $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$

Cer-III-Ionen bilden auch in schwefelsaurer Lösung Überwiegend Ce^{3+} -aq-Ionen. Die Koordinationszahl der ersten Solvatsphäre ist nicht sicher bekannt. Das Ion neigt zur Hydrolyse, die Konzentration an Hydrolyseprodukten ist in H_2SO_4 jedoch vernachlässigbar ⁷³.

Das Cer-IV-Ion bildet nur in HClO_4 Ce^{4+} -aq-Ionen, die jedoch in HClO_4 hydrolytisch dimerisieren können ⁷⁴⁻⁷⁶.

Bei Zusatz von Sulfat-Ionen wird das Cer-IV-Ion zum CeSO_4^{2+} -aq-Ion komplexiert ^{73,77} in H_2SO_4 liegen die Cer-IV-Ionen schließlich als $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -aq-Komplex ^{33,78,79} als $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ -aq-Ionen oder sogar als $\text{Ce}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ -aq-Ionen vor. Die Annahme negativ geladener Komplexe wird durch die Migration der Cer-IV-Ionen zur Anode bestätigt ⁸⁰.

Die ebenfalls diskutierten mehrkernigen Sulfatokomplexe beeinflussen den Elektrodenprozeß nicht merklich; so ist der Reduktionsstrom direkt proportional der analytischen Konzentration der Cer-IV-Ionen ⁸¹.

Das Redoxsystem $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ wurde erstmals von Vetter ⁸¹ systematisch an einer Platinelektrode untersucht. Unter konstanten, jedoch nicht genau zu definierenden Elektrodenbedingungen fand er für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Durchtrittsreaktion $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + e^-$. Er diskutierte auch den Einfluß des Leitelektrolyten auf das Normalpotential. Für H_2SO_4 bestimmte er es zu $\epsilon_0 = 1,443 \text{ V}$. Greef und Aulich ⁷⁸ untersuchten qualitativ potentiodynamisch den Einfluß der Oxidschicht und des Leitelektrolyten auf die Cer-IV-Reduktion. Sie fanden unter anderem, daß sowohl die Oxidschicht als auch der Zusatz von Sulfat zum Leitelektrolyten (HClO_4) die Reaktion hemmen. Systematische Untersuchungen der Schichtdickenabhängigkeit

der Cer-IV-Reduktion wurden von Kohl und Schultze ³² an einer Pt-Scheibenelektrode durchgeführt. Bonewitz et al. ³³ untersuchten den Einfluß der Oxidschichtdicke auf den Durchtrittswiderstand an einer passiven Goldelektrode in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die geringe Varianz der Schichtdicke läßt jedoch keine quantitative Auswertung zu.

In einer Reihe weiterer Arbeiten wird das System zur Charakterisierung von Halbleiterelektroden eingesetzt ⁸²⁻⁹⁷.

3.2.3 Das System $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$

Kobalt-II-Ionen liegen in wässriger Lösung hauptsächlich als $\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{2+}$ -Ionen vor, jedoch bilden sich auch Sulfatkomplexe unterschiedlicher Zusammensetzung: In einer verdünnten $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung, deren Absorptionsspektrum von der Konzentration unabhängig ist und die deshalb nur $\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{2+}$ -Ionen enthält, tritt bei sukzessiver Zugabe von Sulfationen neben der ursprünglichen Bande bei 500 nm im Bereich zwischen 500 nm und 600 nm eine neue Bande auf, deren Intensität mit der Sulfationenkonzentration steigt. Als wahrscheinliche Komplexe werden $\{\text{Co}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\}$ und $\{\text{Co}(\text{HSO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ angesehen ⁹⁸. Die benutzte Formulierung soll die vermutete Einzähnigkeit des Liganden beschreiben, keinesfalls die Dissoziation des zweiten Protons ausschließen. Als zweizähniger Ligand würde das Sulfation mit dem Co-Zentralion einen Vierring bilden, der instabil ist ⁹⁹. Die Annahme negativ geladener Sulfatokomplexe zumindest bei höheren Sulfationenkonzentrationen wird auch durch die drastische Abnahme der Überföhrungszahl des Co^{2+} -Ions mit steigender CoSO_4 -Konzentration nahegelegt ¹⁰⁰.

Der Hexaquokomplex des Co-III-Ions ist in wässriger Lösung sehr instabil und wird unter Sauerstoffentwicklung reduziert. In 2m H_2SO_4 tritt bei 0 °C langsame Reduktion ein ¹⁰¹, der Prozeß wird durch Temperaturerhöhung stark beschleunigt ¹⁰². In 5,6n HClO_4 ist das Ion bei tiefen Temperaturen ebenfalls leidlich haltbar ¹⁰³.

Die kinetische Stabilität des Co-III-Ions bevorzugt in H_2SO_4 läßt sich folgendermaßen deuten: Offensichtlich

tritt auch am Co-III-Ion Ligandenaustausch ein. Dieser Austausch ist wegen der positiven Entropieänderung beim Austausch H_2O gegen Sulfation möglich, obwohl der Δ -Wert für die Aufspaltung im Ligandenfeld der Sulfationen nur geringfügig abweicht ¹⁰⁴. Für die Reaktion des Co-III-Ions ist dann folgender Reaktionsweg plausibel:



Das OH-Radikal reagiert unter Sauerstoffentwicklung ab. Im Sulfatokomplex hingegen sind sowohl die Protonenübertragungsreaktion I-74 als auch der Ligandenaustausch I-75 sterisch gehindert: Die beiden Wassermoleküle im $\{Co(HSO_4)_4(H_2O)\}^-$ -Ion z.B. werden durch die gegenseitige Abstoßung der fast doppelt so großen Sulfationen einerseits vom Zentralion verdrängt, andererseits aber gegen die Umgebung abgeschirmt. Der Sulfato-Komplex ist demnach in Lösung stabiler als der Hexaquo-komplex.

Das Ruhepotential der Co^{2+}/Co^{3+} -Elektrode in schwefelsaurer Lösung wurde zu $\epsilon_r = 1,82 \text{ V} - 1,85 \text{ V}$ an Pt- und an Au-Elektroden gemessen ^{101-103,105}. Da bei diesem Potential die Sauerstoffentwicklung merklich ist, handelt es sich aber möglicherweise nicht um das Normalpotential, sondern um ein Mischpotential. Nach Untersuchungen von Borisova und Rotinyan ¹⁰³ liegt das Normalpotential bei $\epsilon_H = 1,38 \text{ V}$.

Bislang wurde nur die Reduktion des Co-III-Ions untersucht. Es zeigte sich, daß die Durchtrittsströmdichte sehr stark von der Art des Elektrodenmaterials abhängig ist ³⁷, daß ferner die Bildung einer Passivschicht die Reaktion stark hemmt ^{37,106,107}.

Bevorzugte Untersuchungsobjekte waren bislang organische Chelatkomplexe und der Hexamminkomplex. Bartelt et al. ¹⁰⁸⁻¹¹⁹ haben diese Verbindungen systematisch untersucht und mit den homogenen Austauschreaktionen im Sinne der Marcus-Theorie verglichen.

Brown ^{120,121} untersuchte den Hexamminkomplex in fl. NH_3 an einer Au-Elektrode und fand eine Abhängigkeit der

Reaktionsgeschwindigkeit von der Oxidschichtdicke, wobei er als Leitsalz NH_4NO_3 verwandte.

3.2.4 Das System $\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$

Tl^+ -Ionen sind in H_2SO_4 nicht merklich hydrolysiert, es liegen hauptsächlich $\text{Tl}^+\text{-aq}$ -Ionen und $\text{TlSO}_4^-\text{-aq}$ -Ionen vor ^{122,123}. Auch hier ist die Koordinationszahl der ersten Solvatsphäre nicht sicher bekannt.

Tl-III -Ionen hingegen unterliegen der Hydrolyse. So läßt sich aus verdünnten schwefelsauren Lösungen zum Beispiel $\text{Tl}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isolieren ¹²⁴. Beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung fällt braunes Tl_2O_3 aus.

Die Tatsache, daß das Normalpotential der $\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$ -Elektrode $\epsilon_{\text{H}} = 1,21$ V kaum von der Art des Leitelektrolyten abhängig ist ¹²⁵, deutet auf eine sehr geringe Komplexierung auch des Tl^{3+} -Ions. Dieser Punkt soll in der Diskussion noch einmal aufgegriffen werden.

Die Kinetik der $\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$ -Elektrode wurde systematisch von Vetter und Thiemke ¹²⁶, dann auch von Jordan und Catherino ¹²⁷ untersucht; Ulstrup ¹²⁸ untersuchte die Reduktion des Tl^{3+} -Ions an der Au- und an der Pt-Scheibenelektrode. James ¹²⁹ wies aufgrund potentiodynamischer Messungen darauf hin, daß der Elektronentransfer nicht nur durch die Oxidschicht, sondern auch durch Adsorptionseffekte des Redoxsystems beeinflusst wird.

3.3 Leitelektrolyt

Im Gegensatz zur Perchlorsäure, die weder Kationen komplexiert noch an der Elektrodenoberfläche spezifisch adsorbiert wird, treten bei der Verwendung von Schwefelsäure als Leitelektrolyt Komplikationen auf: Zum einen ist der Bedeckungsgrad θ an Sulfationen potentialabhängig, er nimmt in dem hauptsächlich untersuchten Potentialbereich $\epsilon_{\text{H}} > 1,8$ V mit dem Potential zu ^{130,131}. Zum zweiten werden Kationen zu Sulfatokomplexen unterschiedlicher Zusammensetzung komplexiert, wie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde.

Für die vorliegenden Messungen wurde dennoch in H_2SO_4

als Leitelektrolyt verwandt. Bei der Untersuchung der Ce-III-Oxidation resultiert eine zusätzlich mögliche Variation der Schichtdicke mit dem um 300 mV (die Differenz der Normalpotentiale in H_2SO_4 und in HClO_4) erweiterten Potentialbereich für die Vorpolarisation. Angesichts der oberhalb von $\epsilon_{\text{H}} = 2 \text{ V}$ einsetzenden Beeinträchtigung der Messungen durch die heftige Sauerstoffentwicklung erscheint dieser Vorteil die oben aufgeführten Nachteile aufzuwiegen.

Zum zweiten ist die Beständigkeit der Co-III-Ionen bei Zimmertemperatur nur in H_2SO_4 so groß, daß sie mit einem nennenswerten Wirkungsgrad an der Ringelektrode nachzuweisen sind. Um die Resultate besser vergleichen zu können, wurde deshalb auch das System $\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$ in H_2SO_4 vermessen. Der Leitelektrolyt wurde aus konzentrierter Schwefelsäure (Fa. Merck, suprapur) durch Verdünnen mit der berechneten Menge tridestilliertes Wasser hergestellt.

3.4 Ring-Scheiben-Elektroden

Im folgenden Abschnitt sollen die beiden Eigenschaften der Ring-Scheiben-Elektrode (RSE), die in dieser Arbeit ausgenutzt werden, erläutert werden: Das ist die Möglichkeit der Abtrennung des Einflusses der Diffusionsüberspannung und die Möglichkeit, den Stoffumsatz einer Spezies bei mehreren gleichzeitig ablaufenden Reaktionen zu verfolgen.

3.4.1 Bestimmung der Durchtrittsüberspannung

Der Stoffumsatz an einer beliebigen Stelle vor einer Scheibenelektrode (SE) ist gegeben durch ¹³²:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \left\{ \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right\} - v_r \cdot \frac{\partial c}{\partial r} - v_z \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \quad (\text{I-76})$$

Die Richtung r ist die radialsymmetrische Koordinate in der Ebene der Scheibe, z bezeichnet die Koordinate senkrecht zur Scheibe, v_r und v_z sind die Geschwindigkeitsvektoren in diesen beiden Richtungen. Der Stofftransport geschieht

durch Diffusion (beschrieben durch den ersten Summanden) und durch Konvektion (beschrieben durch die beiden folgenden Summanden). Dabei wird vorausgesetzt, daß der Diffusionskoeffizient konzentrationsunabhängig ist. Ferner soll die Migration der Ionen vernachlässigbar sein. Im Fall stationärer Bedingungen ($dc/dt = 0$) vereinfacht sich die Gleichung I-76 zu:

$$D \cdot \left\{ \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right\} = v_r \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + v_z \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \quad (\text{I-77})$$

Für die Geschwindigkeitskomponenten lassen sich folgende Näherungsgleichungen ansetzen:

$$v_r = 0,510 \cdot \omega^{3/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot r \cdot z \quad (\text{I-78})$$

$$v_z = -0,510 \cdot \omega^{3/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot z^2 \quad (\text{I-79})$$

Darin bedeuten ω die Winkelgeschwindigkeit, mit der die Elektrode rotiert, und ν die kinematische Zähigkeit des Elektrolyten. Die Lösung der Differentialgleichung I-77 wurde zuerst von Levich gegeben ¹³³. Er zeigte, daß der Differentialquotient $(\partial c / \partial r)_z$ im Bereich der Elektrode, also bis $r = r_{SE}$, gleich Null ist. Das bedeutet, daß auch die Stromdichte über die ganze Scheibe konstant ist. Für den Fall des Diffusionsgrenzstroms fand er Gl.(I-80), die in dieser Arbeit öfters als Levich-Gleichung zitiert wird:

$$i_D = \frac{n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot c \cdot \sqrt{\omega}}{1,75 \cdot \nu^{1/6}} = A \cdot \sqrt{\omega} \quad (\text{I-80})$$

Der Diffusionsgrenzstrom ergibt in der Auftragung gegen $\sqrt{\omega}$ also eine Gerade durch den Ursprung. Diese Beziehung wurde für die verschiedensten Redoxsysteme in unterschiedlichen Leitelektrolyten ¹³⁴, sogar in Salzschnmelzen ¹³⁵, bestätigt. Es scheint daher gerechtfertigt, diese Beziehung zu benutzen, um eine SE zu testen. Allerdings werden auch Abweichungen von Gl.(I-80) beschrieben ^{136,137}, die auf Oberflächeninhomogenitäten und auf Adsorptionsphänomene

zurückgeführt werden.

Setzt man in die vereinfachte Butler-Vollmer-Gleichung

$$i_+ = k_+ \cdot c_{\text{Red}} \cdot \exp\left(\frac{zF}{RT} \cdot \eta\right) \quad (\text{I-81})$$

die aktuelle Konzentration nach

$$c_{\text{Red}} = \bar{c}_{\text{Red}} \cdot (1 - i/i_D) \quad (\text{I-82})$$

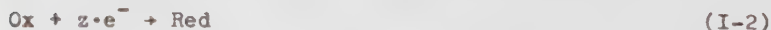
ein, ergibt sich mit einiger Umformung:

$$\lg\{1/(i_D - i)\} = \lg(i_0/i_D) + \frac{2.3 \cdot a \cdot zF}{RT} \cdot \eta \quad (\text{I-83})$$

Bei Kenntnis des Diffusionsgrenzstroms läßt sich die Durchtrittsüberspannung über einen wesentlich weiteren Bereich erfassen als an einer starren Elektrode, die gemessenen Stromstärken lassen sich zudem auf eine einheitliche Stromdichte umrechnen.

3.4.2 Bestimmung des Wirkungsgrades einer Ring-Scheiben-Elektrode

Um gibt man die SE mit einem konzentrischen Ring, der durch eine dünne isolierende Schicht von ihr getrennt ist, erhält man eine RSE. Der Vorteil der Anordnung liegt darin, daß Produkte der Reaktion an der SE simultan und selektiv untersucht werden können. Im einfachsten Fall wird eine Reaktion



an der Ringelektrode einfach umgekehrt. Das Verhältnis der Ströme durch die beiden Elektroden gibt dann den Wirkungsgrad N_O der Elektrode an, wenn der RE-Strom diffusionskontrolliert ist:

$$N_O = - I_R / I_S \quad (\text{I-84})$$

Das negative Vorzeichen berücksichtigt die entgegengesetzte Polarität der beiden Ströme. Da in dieser Arbeit aus dem Ringstrom direkt auf den Scheibenstrom geschlossen wird, und da nur oxidative Prozesse untersucht werden, wurde das negative Vorzeichen zugunsten einer einheitlichen Darstellung der Meßergebnisse nicht berücksichtigt: Alle in dieser Arbeit aufgeführten Ringelektrodenströme I_R sind kathodische Ströme! Die einzige Ausnahme bildet der in Abb.III-4 beschriebene Versuch.

Levich ¹³⁸, später in genauerer Ableitung Albery und Bruckenstein ^{139,140}, konnten nachweisen, daß der Wirkungsgrad einer RSE nur von der Geometrie der Elektrode abhängig ist:

$$N_O = 1 - F(\alpha/\beta) + \beta^{2/3} \cdot \{1 - F(\alpha)\} - \\ - (1 + \alpha + \beta)^{2/3} \cdot (1 - F((\alpha/\beta) \cdot (1 + \alpha + \beta))) \quad (I-85)$$

mit den geometrischen Parametern

$$\alpha = (r_2/r_1)^3 - 1 \quad (I-86)$$

$$\beta = (r_3/r_1)^3 - (r_2/r_1)^3 \quad (I-87)$$

Dabei ist r_1 der SE-Radius, r_2 der innere und r_3 der äußere RE-Radius. Die Funktion $F(\Xi)$ ist gegeben durch:

$$F(\Xi) = \frac{3}{4\pi} \cdot \ln\left(\frac{1 + \Xi^{1/3}}{1 + \Xi}\right) + \frac{3}{2\pi} \cdot \arctan\left(\frac{2\Xi^{1/3} - 1}{\sqrt{3}}\right) + 0,25 \quad (I-88)$$

Es wurde sehr gute Übereinstimmung zwischen den so berechneten Werten und den experimentellen Werten beobachtet, sodaß hier ein weiteres Kriterium für die Güte einer RSE gefunden ist. Numerische Rechnungen von Bard und Prater ^{141,142} ergeben ebenfalls Übereinstimmung mit den nach Gl.(I-88) berechneten Werten. Ferner läßt sich zeigen, daß die Stromspannungskurve am Ring für $I_S = 0$ bei Stromfluß durch die SE um den Betrag $-N_O \cdot I_S$ verschoben wird.

II. Versuchsaufbau =====

1. Mechanischer Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau mußte schwingungsfrei sein. Dazu wurden drei Aluminiumsäulen (60x10 mm) auf einer Al-Gußplatte mit Gewindestutzen verschraubt. Sie trugen eine 8 mm starke Al-Platine. An dieser Platine wurde die Klemmfassung der Zelle angeflanscht. Die Säulen trugen außerdem ein Al-Gehäuse, das als Faraday-Käfig den Versuchsaufbau weitgehend umschloß. Zwei Ausschnitte im Bodenblech nahmen die Aufsätze zweier Kolbenbüretten (Metrohm E 415 und E 535) auf. Außerhalb des Gehäuses war der Antriebsmotor mit einer Klemmfassung an einer vierten Säule justierbar angebracht. In den folgenden Abschnitten sollen die wichtigsten Bauteile genauer beschrieben werden.

1.1 Ring-Scheiben-Elektrode

In diesem Zusammenhang sei nur auf die Konstruktion der RSE eingegangen. Die Überprüfung der Elektroden hinsichtlich des Wirkungsgrades und der Erfüllung der Levich-Gleichung wird im Kapitel III.1 beschrieben.

Die meisten der in der Literatur beschriebenen Experimente an RSEE wurden, vor allem in der Anfangszeit, an Elektroden durchgeführt, deren Einzelteile durch Gießharze verbunden waren. Abgesehen von den Problemen des Randschlusses und der chemischen Resistenz der Harze gegen die eingesetzten Chemikalien bleibt die Frage offen, ob nicht doch Monomere oder Oligomere des Harzes im Laufe der Zeit aus dem Harz austreten und an der Elektrode adsorbiert werden, vielleicht erst nach einer elektrochemischen Umsetzung. Geringe Spuren dieser organischen Verunreinigungen würden genügen, die Oberflächeneigenschaften der Elektrode so zu verändern, daß die zu messenden Effekte unkontrollierbar beeinflußt würden.

1.1.1 Vorversuche

Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, wurde versucht, ein Pt-Rohr und einen Pt-Zylinder, der mit AR-Glas ummantelt war (wobei der Mantel auf den Innendurchmesser des Rohres abgedreht worden war) in der Flamme zu verbinden. Weiter wurde versucht, ein AR-Glasrohr so auszuziehen, daß es genau zwischen Stab und Rohr paßte, und anschließend mit beiden gleichzeitig in der Flamme zu verbinden. Beide Versuche mißlangen, weil das Glas aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung aus dem Zwischenraum austrat.

Weitere Versuche wurden mit Glaspulver unternommen. Dazu wurden Stab und Zylinder mit Graphit-Formteilen geometrisch richtig angeordnet. Die Form wurde mit Glaspulver gefüllt und im Induktionsofen zunächst im Feinvakuum, dann in Argon-Atmosphäre erhitzt. Dabei wurde zwar eine Verbindung der Pt-Teile erreicht, jedoch schmolz das Glas nicht völlig auf, sondern sinterte zusammen. Dabei entstanden stets mehr oder minder große Hohlräume, die ein Polieren der Stirnfläche unmöglich machten.

1.1.2 Herstellung der Elektroden

Die Elektroden wurden schließlich nach einem modifizierten Verfahren hergestellt, wie es schon häufig beschrieben wurde (Abb.II-1):

Ein zylindrischer Pt- oder Au-Stab von 3 mm Durchmesser und 13 mm Länge wurde an einer Seite mit einem Zapfen versehen, in dessen Bohrung ein Pt-Draht von 0,5 mm Durchmesser durch Zentralspannung geklemmt wurde. An ein Pt-Rohr (4x0,5 mm) von 16 mm Länge wurde ein Draht gleicher Stärke angepunktet. An die Drähte wurden in unterschiedlicher Höhe zwei Litzen weich angelötet. Der Stab wurde mit Teflon-Schrumpfschlauch ummantelt. Die passende Ausgangsgröße wurde durch Vorversuche an Messingstäben ermittelt. Ferner wurde erprobt, bei welchem genauen Stabdurchmesser der Teflonmantel gerade noch in das Rohr paßte. Zur letzten Korrektur wurde der Innendurchmesser des Rohres dem Außendurchmesser des Schrumpfschlauchs auf einige Hundertstel

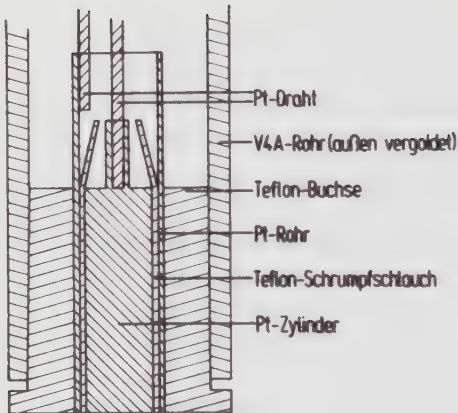


Abb.II-1:
Schnitt durch die
Ring-Scheiben-Elektrode

Millimeter angepaßt. Die Teile wurden ineinander geschoben und gemeinsam in eine Teflon-Buchse gepreßt, deren Innendurchmesser leichtes Untermaß aufwies. Der Außenmantel der Buchse war leicht konisch (1:100). Der gesamte so gefertigte Elektrodenkopf wurde in ein galvanisch vergoldetes V4A-Rohr (10x1 mm) von 195 mm Länge gepreßt. Der Innenkonus des Stahlrohres wies gegen den Elektrodenkopf wieder leichtes Untermaß auf.

Als mechanischer Schutz wurde in das Rohr eine PVC-Buchse eingesetzt, in der die Litzen ohne Spiel geführt werden konnten. Rohr, Buchse und Litzen wurden am oberen Ende mit Zweikomponenten-Kleber verklebt. Auf das Rohr wurde eine spielfrei angepaßte Messingkegelbuchse (1:10) geklebt. Die Lage der Kegelbuchse wurde für die verschiedenen Elektroden so justiert, daß die Stirnflächen stets in gleicher Höhe in der Zelle lagen.

1.1.3 Präparation

Die so gefertigten Elektroden wurden an der Stirnfläche plangedreht und anschließend mit Schleifpaste (Winter-Dioplast Diamantpaste, Korngröße 70 bis $0,25\text{ }\mu\text{m}$) poliert. Der Fortgang der Arbeit wurde mikroskopisch (Wild Stereomikroskop, maximale Vergrößerung 64fach) verfolgt. Da Teflon kaltfließend ist, mußte die Stirnfläche von Zeit zu Zeit neu poliert werden.

Die Gold-Scheibenelektroden wurden während des Polierens mit Platin von der RE verunreinigt und umgekehrt. Es wurden deshalb nach dem Polieren potentiodynamische Stromspannungskurven in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ aufgenommen ($0,1\text{ V} < \epsilon_{\text{H}} < 1,8\text{ V}$, $d\epsilon/dt = 100\text{ mVs}^{-1}$), bis der Peak der PtO-Reduktion (Au_2O_3 -Reduktion) nicht mehr nachzuweisen war. Das Verfahren mußte an der RE auch während der Messungen von Zeit zu Zeit wiederholt werden, da durch Korrosion in Lösung gegangenes Gold hier abgeschieden wurde.

1.2 Rührwerk und Kontaktabnahme

Als Rührwerk wird derjenige Teil der Apparatur verstanden, der die rotierende Elektrode mit den feststehenden Teilen der Apparatur verbindet. Da von vornherein feststand, daß an mehreren Elektroden gemessen werden sollte, wurde es so konstruiert, daß die verschiedenen Elektroden ohne Justierung durch Stellschrauben sofort eingesetzt werden konnten.

1.2.1 Konstruktion des Rührwerks

Das Rührwerk (s. Abb.II-2!) bestand im wesentlichen aus einer Messing-Kegelbuchse, die in zwei Membrankugellagern lief. Der Innenkegel der Buchse war dem Außenkegel der Elektrodenbuchsen angepaßt. Der Rührwerkskörper bestand aus glasfaserverstärktem Teflon. Alle Arbeiten in der Achse wurden, notfalls unter Anfertigung zentrisch laufender Aufnahmen, gedreht. Somit wurde gewährleistet, daß die Stirnfläche der Elektrode senkrecht zur Rotationsachse stand.

Die Kugellager wurden unter Zwischenschaltung eines

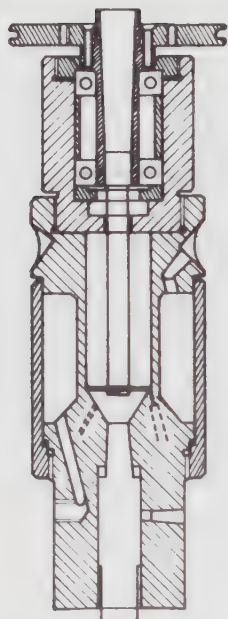


Abb.II-2:
Schnitt durch die Zelle
mit aufgeschraubtem Rühr-
werk

Distanzrings auf die Messingbuchse geschoben. Das so vor-
montierte Teil wurde gegen einen zweiten Distanzring in
den Rührwerkskörper gepreßt und mit einem Andruckring
fixiert. Im Boden des Rührwerkskörpers war eine zentrische
Öffnung von nur 20 mm Durchmesser, um das Eindringen von
Elektrolytspritzern zu vermeiden. Zur weiteren Dichtung
wurden zwischen Distanzring und Rührwerkskörperboden
mehrere Teflon-Folien von 0,1 mm Stärke eingelegt, die
eine zentrische Bohrung von der Größe des Elektrodenschaft-
durchmessers aufwiesen. Ein hier ursprünglich vorgesehener
Simmering erwies sich als untauglich.
Das Rührwerk wurde fluchtend über ein Gewinde M 60x3 mit
der Zelle verbunden.

1.2.2 Antrieb und Kontrolle der Umdrehungsgeschwindigkeit

Der Antrieb erfolgte mit Hilfe einer Paise. Die Antriebsschei-
be war direkt auf der Motorachse (Dunker Typ GR 42.0) mon-

tiert, die Abtriebsscheibe war auf der Kegelbuchse des Rührwerks montiert. Der Antrieb war 1:2 untersetzt, als Paise diente eine Nylon-Rundschnur. Der Motor wurde aus einem Netzteil (Philips PE 1512), das wahlweise strom- oder spannungsgeregt betrieben werden konnte, gespeist. Zur Bestimmung der Umdrehungsgeschwindigkeit war die Abtriebs-scheibe mit einem Lochkreis versehen, der durch eine Photoschranke lief. Die Signale der verwandten Photodiode wurden mit Hilfe eines Nandgatters in Rechteckimpulse umgeformt und von einem Frequenzzähler (s.II.2.3!) gezählt. Es wurde oszilloskopisch bis zu den höchsten verwandten Drehzahlen überprüft, daß jede Lochpassage durch einen Impuls registriert wurde. Bei 60 Löchern auf dem Vollkreis entsprach die Anzeige des Frequenzzählers in Hz direkt der Tourenzahl in Umdrehungen pro Minute (Upm).

1.2.3 Kontaktabnahme

Als Kontaktabnahme wurde ein Meßstromübertrager (Msd/2 K der Fa. Philips) eingesetzt. Er übertrug Ströme zwischen 10^{-11} A und 2 A im Bereich 0 - 6000 Upm mit einem von der Umdrehungsgeschwindigkeit unabhängigen Übertragungswiderstand von 5 m Ω .

1.3 Zelle

Die Zelle sollte ein möglichst kleines Volumen haben, um bei den häufigen Elektrolytwechseln den Verbrauch an Chemikalien in Grenzen zu halten. Erfahrungen mit einer SE zeigten, daß bei einem Durchmesser des Elektrodenschaftes von 10 mm ein zylindrisches Zellvolumen mit 30 mm Durchmesser die Strömung vor der Elektrode nicht merklich beeinflusst. Zur weiteren Verminderung des Zellvolumens wurde der Raum unterhalb der Elektrode kegelförmig ausgebildet. Die Anforderungen hinsichtlich des Zellvolumens bedingten eine enge Anordnung der Zellanschlüsse, die nicht in Glas herzustellen war. Als Material wurde deshalb glasfaser-verstärktes Teflon verwandt.

1.3.1 Zellkörper

Der Zellkörper wurde aus einem massiven Stück gedreht. auch hier wurde sichergestellt, daß die Achse der Elektrode mit der Zellachse identisch war. Da die üblichen Hahnansätze ein Totvolumen von einigen Prozenten des Meßvolumens aufweisen, in dem sich der Leitelektrolyt nicht mit dem später zugefügten Redoxelektrolyten mischt, wurde die Zelle unten durch einen Kolben aus Weichteفلon verschlossen; er konnte durch einen Hubmagneten nach unten gezogen werden und gab dadurch den Abfluß frei. Zur Beschleunigung des Elektrolytablaufs und zu Erleichterung der anschließenden Spülung der Zelle mit Leitelektrolyt wurde eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen, die für die Dauer der Hubmagneterregung über ein Magnetventil betätigt wurde.

1.3.2 Zellanschlüsse

Die Zelle wurde mit sieben Anschlüssen ausgerüstet. Davon waren vier (Stickstoffauslaß, Elektrolytzuführen, Gegenelektrode) in der Höhe des in Abb.II-2 gezeichneten oberen Temperiermantelanschlusses um jeweils 72° versetzt angeordnet. Zwei weitere (Stickstoffeinlaß, Bezugselektrode) wurden von unten in den Zellenraum eingeführt. Die Bohrung des Anschlusses für die Stickstoffeinleitung war 0,8 mm im Durchmesser und traf den Zellenraum oberhalb der Stirnfläche der RSE, um zu verhindern, daß Gasblasen unter die Elektrode gezogen werden. Die Bohrung des Bezugselektrodenanschlusses traf den Zellenraum unterhalb der RSE auf halber Höhe des Kegelmantels. Sie war mit einem Ton-Diaphragma, das in Weichteفلon gefaßt war, verschlossen. Über einen Teflonschlauch wurde die Verbindung zu einem Vorratsgefäß hergestellt, in das die eigentliche Bezugselektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{in } \text{H}_2\text{SO}_4$) über eine Schliffverbindung eingeführt wurde. Der Kontakt zur Zelle wurde durch Leitelektrolyten hergestellt.

Die Lage der beiden Anschlüsse im jeweiligen Schnitt ist in Abb.II-2 gestrichelt eingezeichnet.

Die übrigen Anschlüsse waren bis auf die durchgehenden Kegelbohrungen für den Elektrolytablaß und den Stickstoffauslaß

folgendermaßen ausgeführt: Der Schliff wurde nicht durchgeführt, die Bohrung zum Zellraum entsprach dem Durchmesser des durchzuführenden Drahtes bzw. Schlauches. Dieser war zuvor durch einen Teflon-Stopfen geführt und durch ein Silikonkautschuk-Plättchen gestochen. Eine PVC-Überwurfmutter zog die Dichtung gegen den Stopfen und schloß somit den Anschluß gasdicht ab.

1.3.3 Temperiermantel

Über den Zellkörper wurde eine Teflonbuchse geschraubt, deren Höhe so abgestimmt war, daß die Gewinde durch zwei O-Ringe abgedichtet waren. Die Anschlüsse wurden mit Gewinden M10x1 ausgeführt.

Aus mechanischen Gründen war eine Wandstärke des Zellkörpers von 4 mm notwendig. Die geringe Wärmeleitfähigkeit des Teflons setzte die Wirksamkeit der Temperierung noch weiter herab. Da andererseits die Messungen bei 25 °C durchgeführt wurden und die Vorratsgefäße und die Kolben der Büretten ebenfalls thermostatisiert wurden, schien eine genügende Temperaturkonstanz gewährleistet.

2. Elektronischer Versuchsaufbau

Die einzelnen Funktionen des Meßaufbaus wurden größtenteils selbst aufgebaut. Dabei wurden meist Operationsverstärker eingesetzt. Sie wurden dem jeweiligen Verwendungszweck entsprechend anhand von Schaltungsbeispielen beschaltet, die in den Katalogen verschiedener Herstellerfirmen (National Semiconductors, Texas Instruments, Analog Devices, Siemens u.a.) aufgeführt sind.

Das Impulsprogramm wurde aus TTL-Logikbausteinen aufgebaut; das Erreichen vorgegebener Elektrodenpotentiale wurde durch Komparatoren vom Typ LM 311 logikkompatibel signalisiert. Im folgenden sollen die verschiedenen Funktionen beschrieben werden, ohne die technischen Einzelheiten der Beschaltung zu diskutieren.

2.1 Meßaufbau

Der Meßaufbau bestand im wesentlichen aus Potentiostat mit Sollspannungsquellen und Galvanostat für die SE und Potentiostat mit Sollspannungsquellen für die RE. Die Abb.II-3 zeigt die Schaltung der Elektroden. Die gegen die Bezugsselektrode BE gemessenen Potentiale wurden auf die Normalwasserstoffelektrode als Referenzelektrode umgerechnet.

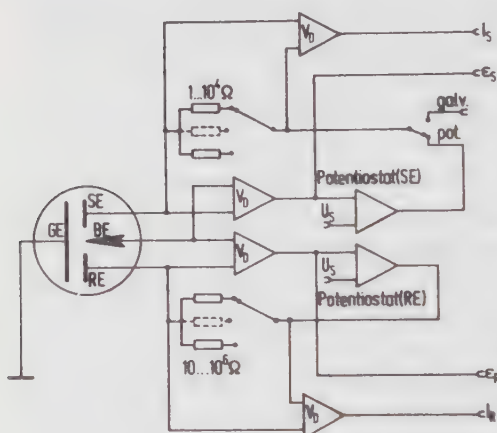


Abb.II-3:
Prinzipschaltbild der
Meßanordnung

Die beiden Regelkreise haben eine gemeinsame Bezugsselektrode und eine gemeinsame Gegenelektrode, deren Oberfläche um den Faktor 20 größer als die der Meßelektroden war. Die Potentialdifferenz zwischen der Bezugsselektrode und der SE bzw. RE wurde mit Differenzverstärkern gemessen. Sie waren aus je zwei Rechenverstärkern vom Typ AD 528 mit FET-Eingängen als Impedanzwandler und einem Rechenverstärker vom Typ AD 509 aufgebaut. Die Gleichtaktunterdrückung bei einem Spannungsoffset von 5 V war besser als 10^4 . Die gleichen Differenzverstärker wurden benutzt, um an einer Widerstandsdekade den Strom zu messen.

Die Potentiostaten wurden jeweils aus einem Rechenverstärker vom Typ LM 748 mit nachgeschalteter Gegentaktendstufe aufgebaut. Dem Sollspannungseingang des SE-Potentiostaten

wurde ein Addierer vorgeschaltet (LM 748), sodaß verschiedene Sollspannungen zu einem Impulsprogramm zusammengeschaltet werden konnten. Bei Verwendung von Meßwiderständen $< 10 \Omega$ regelte der Potentiostat nach einigen μs ein. Vom SE-Kreis sprach dabei ein Impuls auf den RE-Kreis über. Die Dauer der Impulsnadel war jedoch klein gegen die Zeit, die zum Stofftransport von der SE zur RE benötigt wurde, sie hatte somit keinen Einfluß auf die Messungen.

Dem Addierer des SE-Potentiostaten wurde zur Kompensation des Ohm'schen Spannungsabfalls zwischen Bezugs- und Scheibenelektrode eine dem Stromfluß proportionale Mitkopplungsspannung aufgegeben. Diese wurde auf einen Elektrolytwiderstand von 5Ω bezogen. Dieser Wert wurde aus galvanostatischen Einschaltmessungen erhalten und wurde nicht anhand des Einschwingverhaltens des Potentiostaten bei Umschaltmessungen optimiert¹⁴⁴.

Über ein quecksilberbefeuchtetes Relais konnte statt des Potentiostaten ein Galvanostat (Keithley 225 current source) an die SE angeschlossen werden.

Für den RE-Potentiostaten wurden als Sollspannungsquellen zwei Referenzdioden vom Typ 1 N 825 benutzt. Die an ihnen abfallende sehr konstante Spannung wurde mit Hilfe von Rechenverstärkern so umgeformt, daß der Bereich von $-2 V$ bis $+2 V$ gegen Bezugsselektrode an einem Zehnwendelpotentiometer mit einer Auflösung von $1 mV$ einstellbar war. Die Umschaltung von einer Sollspannung auf die andere erfolgte von Hand.

Die Sollspannungsquelle diente ferner zur Erzeugung der Referenzspannungen für die verschiedenen Komparatoren. Als Sollspannungsquelle für den SE-Potentiostaten dienten Impulsgeneratoren (26G3 der Serie 2600 der Fa. Tektronix) und ein Dreiecksgenerator mit unabhängig voneinander variabler Amplitude und Anstiegsgeschwindigkeit, wie er von Lohrengel³⁰ beschrieben wurde.

2.2 Impulsprogramm

Das Impulsprogramm für den potentiostatischen Betrieb der SE wurde mit dem System 2600 der Fa. Tektronix gestaltet.

In dieses System wurde der Dreiecksgenerator integriert. Die Start- und Stop-Funktionen eines Meßzyklus wurden in TTL-Logik aufgebaut. Die im System 2600 maximal kalibriert einstellbare Impulsdauer von 110 s war für die Oxidbildung oft zu klein. Der entsprechende Impulsgenerator wurde deshalb durch einen digitalen Zähler ³⁰ angesteuert, der Vorwahlzeiten zwischen $1 \mu\text{s}$ und 10^6 s ermöglichte. Die Triggerimpulse zur Steuerung der Registriergeräte wurden, notfalls unter Zwischenschaltung von Invertern, ebenfalls dem System 2600 entnommen.

2.3 Meßgeräte

Zur genauen Einstellung der Elektrodenpotentiale und der Referenzspannungen der Komparatoren dienten zwei Digitalmultimeter (Keithley 160). Die Elektrodenpotentiale wurden ferner ständig oszilloskopisch (Tektronix 564 mit den Einschüben 3 A 72 und 3 B 4) auf Störimpulse überwacht. Während der Dauer der Oxidbildung in Anwesenheit des jeweiligen Redoxsystems (potentiostatische Messungen, vergl. Kap. III-3.1.11) wurde simultan der zeitliche Verlauf des SE- und des RE-Stroms auf einem Schreiber (Fa. Hewlett-Packard, Typ 7046A) aufgezeichnet. Für das Redoxsystem $\text{Ti}^+/\text{Ti}^{3+}$ wurde im allgemeinen nur der SE-Strom registriert.

Die anschließende potentiodynamische Stromspannungskurve wurde auf einem Schreiber vom Typ 7004B mit den Einschüben 17171A der Fa. Hewlett-Packard aufgenommen.

Für die Aufnahme der anschließenden Ladekurve zur Bestimmung der Oxidmenge wurde ein digitales Speicheroszilloskop der Fa. Nicolet, Typ 1090A mit Einschüben Modell D, eingesetzt. Es gestattete die sofortige Bestimmung der Oxidmenge, ohne daß die Ladekurven ausgeschrieben werden mußten.

Ein zweiter Einschub des digitalen Zählers diente zur Überwachung der Drehzahl der Elektrode. Es wurde eine konstante Torzeit von 1 s benutzt. Diese Zeit reichte einerseits, die Drehzahl auf $\pm 0,5\%$ genau zu halten, andererseits wurden Schwankungen aufgrund der Fehler der Lochkreisteilung der Photoschranke herausgemittelt.

III. Meßergebnisse und Auswertung

1. Charakterisierung der Ring-Scheiben-Elektroden

Vor Beginn der eigentlichen Messungen sollte sichergestellt sein, daß die Elektroden einwandfrei, d.h. den Gleichungen I-80 und I-85 entsprechend arbeiteten. Da die Elektroden baugleich waren, wurden die Versuche nur an einer, der Platinelektrode, durchgeführt. Es wurde ein diffusionskontrollierter Prozeß, die Oxidation von Jodid zu J_3^- ^{145,146}, verwandt.

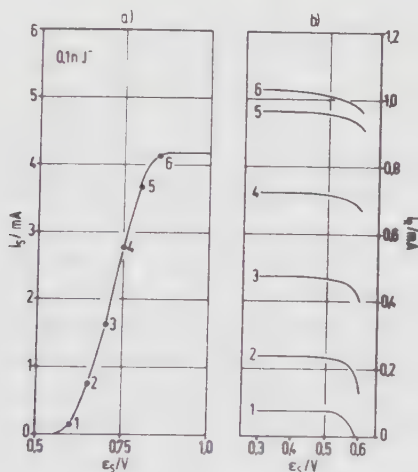


Abb.III-1: Potentiodynamische Stromspannungskurven der Jodid-Oxidation an der SE (a), sowie der Rückreaktion an der RE (b) für die markierten SE-Ströme der Kurve (a). ($0,1n \text{ J}^{-1}$ in $0,1n \text{ H}_2\text{SO}_4$, 2000 Upm)

Zunächst sei anhand der Abb.III-1 dargestellt, wie sich die Stromspannungskurve der Rückreaktion an der RE verschiebt, wenn der SE-Strom erhöht wird: Im linken Teil der Abbildung sind in der potentiodynamischen Stromspannungskurve der Jodid-Oxidation die SE-Ströme markiert, bei denen Stromspannungskurven der Rückreaktion an der RE aufgenommen wurden; diese sind im rechten Teil der Abbildung dargestellt. (Zur Frage des Vorzeichens von I_R siehe Kap.I.3.4.2!)

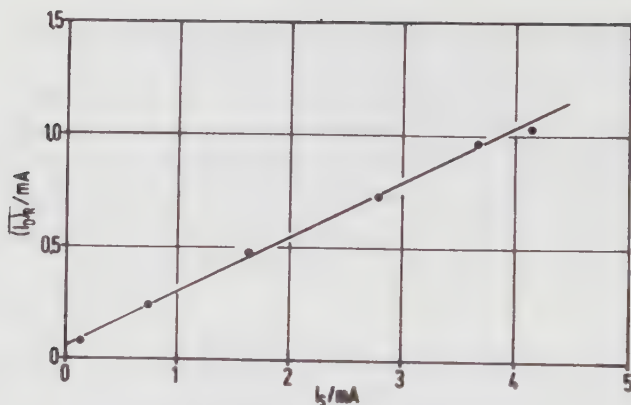


Abb. III-2: Diffusionsgrenzstrom I_D der J_3^- -Reduktion an der RE als Funktion des SE-Stroms. (aus Abb. III-1)

Man erkennt, daß die Kurven parallel verschoben werden, wenn der SE-Strom geändert wird.

Trägt man den Diffusionsgrenzstrom I_D an der RE gegen den jeweils fließenden SE-Strom auf, läßt sich der Wirkungsgrad N_O der RSE aus der Steigung zu $N_O = 0,244$ bestimmen (Abb. III-2). Der nach Gleichung I-85 berechnete Wert ist $N_O = 0,247$.

Aus der Drehzahlabhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms an der SE und des daraus resultierenden Grenzstroms der Rückreaktion an der RE (Abb. III-3) ergibt sich $N_O = 0,242$. Der Diffusionskoeffizient des J^- -Ions errechnet sich aus dem Anstieg zu $D_{(J^-)} = 6,80 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, in leidlicher Übereinstimmung mit dem von Vetter ¹⁴⁶ angegebenen Wert $D_{(J^-)} = 8,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Die Abbildung dokumentiert ferner eine stillschweigend gemachte Voraussetzung, nämlich die Unabhängigkeit des Wirkungsgrades der RSE von der Umdrehungsgeschwindigkeit. Diese wäre beim Auftreten turbulenter Strömungen vor der Elektrode, wie sie durch eine mangelhafte Politur der Elektrode oder durch eine ungünstige Zellgeometrie hervorgerufen werden können, nicht zu erreichen.

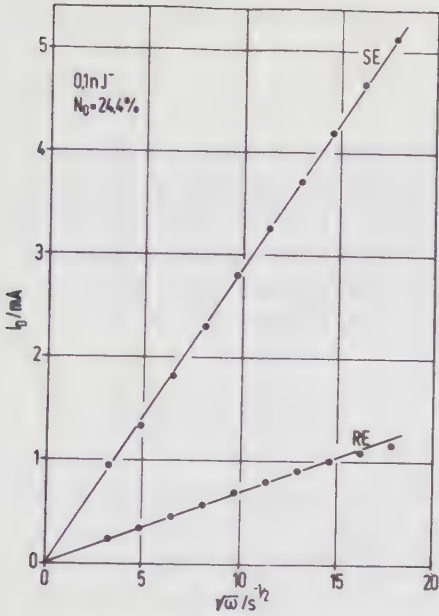


Abb. III-3:

Bestimmung von N_O der RSE und des Diffusionskoeffizienten $D_{(J^-)}$ aus der Drehzahlabhängigkeit.

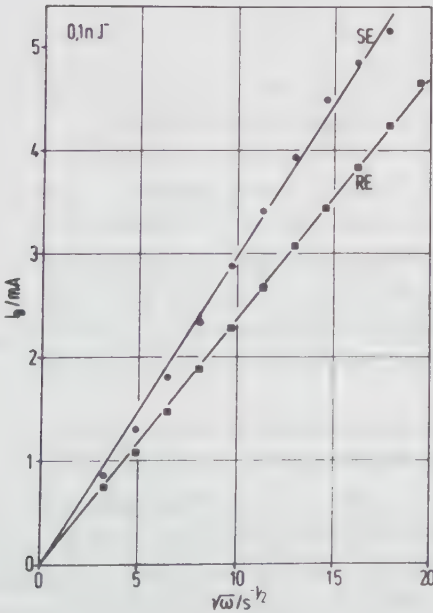


Abb. III-4:

Diffusionsgrenzstrom der J^- -Oxidation an der SE und an der RE, aufgetragen gegen $\sqrt{\omega}$.

Für das Verhältnis der Grenzströme, jeweils an der SE und an der RE einzeln bestimmt, sollte gelten ¹³²:

$$I_{D(RE)} = \beta^{2/3} \cdot I_{D(SE)} \quad (III-1)$$

Dabei ist β durch die Geometrie der RSE nach Gleichung I-87 gegeben. Die Abb.III-4 zeigt eine gute Übereinstimmung des berechneten Wertes ($\beta^{2/3} = 0,830$) und des beobachteten Wertes ($\beta^{2/3} = 0,798$), auch der Diffusionskoeffizient des J^- -Ions stimmt im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Messungen ($\pm 3\%$) mit dem zuvor angegebenen Wert überein ($D_{(J^-)} = 6,62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

2. Oxidwachstum

Im folgenden Abschnitt sollen die Meßergebnisse der anodischen Oxidbildung dargestellt werden, ohne näher auf die Bildungskinetik ²⁰⁻²³ der Passivschicht einzugehen. Ebenso sei bei der Verwendung stöchiometrischer Angaben auf die Literatur verwiesen.

2.1 Platinoxid

Die Abb.III-5 zeigt die Abhängigkeit der galvanostatisch bestimmten Oxidmenge vom Vorpolarisationspotential ϵ_v im Bereich $1,2 \text{ V} \leq \epsilon_v \leq 2,0 \text{ V}$ für Vorpolarisationszeiten $0,1 \text{ s} \leq t_v \leq 300 \text{ s}$. Mit Hilfe dieses Eichdiagramms ließen sich beliebige Oxidmengen auch dann aus der Vorbehandlung der Elektrode abschätzen, wenn die Oxidmenge nicht sofort galvanostatisch bestimmt werden konnte, da aus früheren Messungen ¹⁴⁷ bekannt war, daß die Oxidschicht im Bereich $1,2 \text{ V} < \epsilon < \epsilon_v$ mindestens für die Dauer der Bildungszeit t_v konstant bleibt.

Für die Aufnahme der potentiodynamischen Stromspannungskurven war es notwendig, die Oxidmenge im Redoxelektrolyten zu bestimmen. Es zeigte sich, daß Abweichungen vom Eichdiagramm meist durch eine Änderung des Rauheitsfaktors bedingt waren: Sowohl die Reduktionsladung als auch der Anstieg $(\partial q_{ox} / \partial \epsilon_v)_{t_v}$ wichen um denselben Faktor von

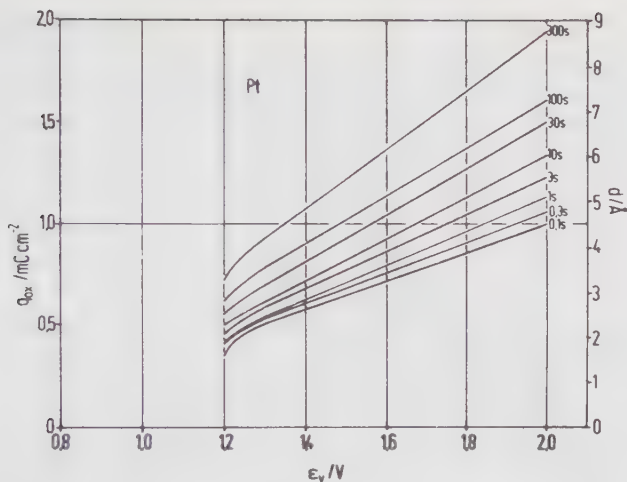


Abb.III-5: Reduktionsladung der PtO-Reduktion nach verschiedenen Bildungszeiten in Abhängigkeit vom Vorpolarisationspotential ϵ_v .

von den entsprechenden Werten im Eichdiagramm ab. Für das Eichdiagramm wurde der Rauheitsfaktor aus der Wasserstoffdesorption ¹⁴⁸ zu $r = 1,83$ bestimmt. Mit der geschätzten Dichte des anodischen Platinoxids zu $\rho_{(\text{PtO})} = 13,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ¹⁴⁹ ergibt sich der Umrechnungsfaktor auf Schichtdicken zu:

$$1 \text{ mC/cm}^2 \approx 4,49 \text{ \AA} \quad (\text{III-2})$$

Die Erfahrung lehrt, daß der auf diese Art ermittelte mittlere Wert der Schichtdicke durchaus auch Änderungen der q_{ox} -Werte um Bruchteile einer Monoschicht sinnvoll beschreibt.

2.2 Goldoxid

Das Eichdiagramm der Goldoxiddbildung ist in der Abb.III-6 dargestellt. Man erkennt, daß der Bereich des linearen Anstiegs der Oxidmenge mit dem Bildungspotential recht eingeschränkt ist. Da die Werte bei gleicher Elektroden-

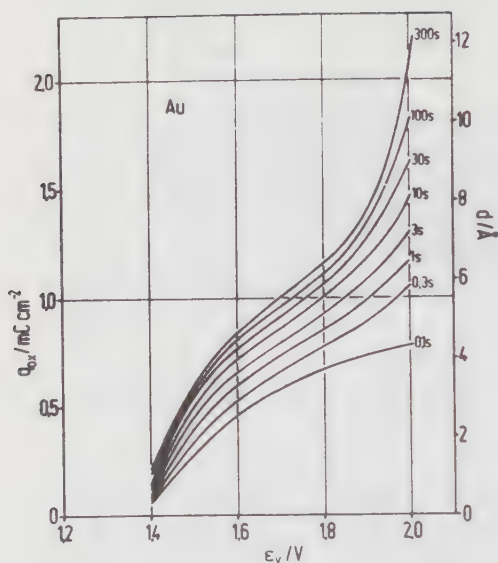


Abb.III-6:
Reduktionsladung der Gold-
oxidreduktion entsprechend
Abb.III-5.

vorbehandlung auch absolut gleich den entsprechenden Ergebnissen von Lohrengel³⁰ waren, wurde derselbe Rauheitsfaktor für die Elektrode angenommen. Als Umrechnungsfaktor erhält man dann:

$$1 \text{ mC/cm}^2 \approx 5,52 \text{ \AA} \quad (\text{III-3})$$

Auch hier sollte beachtet werden, daß diese Relation lediglich Änderungen der Schichtdicke richtig wiedergibt im Sinne einer Änderung der mittleren Schichtdicke. Die wahren Schichtdicken sind coulometrisch nur ungenügend zu erfassen, einmal, weil die Struktur der anodischen Oxide nur vermutet wird, aber auch, weil über offensichtlich verschieden strukturierte Schichten gemittelt wird.

3. Redoxmessungen

Im folgenden Abschnitt werden die Messungen an den verschiedenen Redoxsystemen dargestellt. Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit an der RE wurde nur die an der SE umzusetzende Redoxkomponente dem Leitelektrolyten zugefügt.

3.1 Impulsprogramm

Um eine bessere Reproduzierbarkeit der Messungen zu erreichen, wurden nicht nur die Wartepotentiale, sondern auch die Wartezeiten innerhalb einer Meßreihe konstant gehalten. Dabei wurde zwischen potentiostatischen und potentiodynamischen Messungen unterschieden. Das Impulsprogramm für beide Messungen soll kurz dargestellt werden.

3.1.1 Potentiostatische Messungen

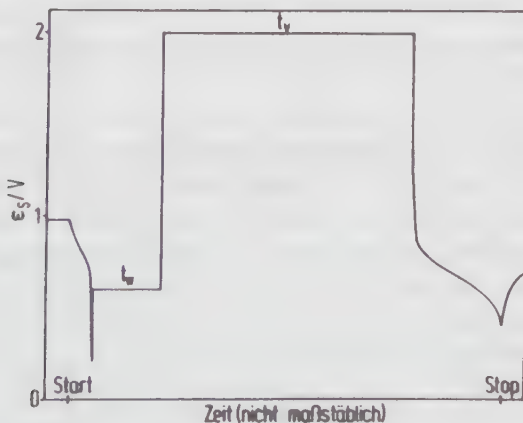


Abb.III-7a: Potential-Zeit-Diagramm für potentiostatische Messungen.

Nachdem die Elektrode abwechselnd anodisch und kathodisch bis $\epsilon = 1,9$ V oxidiert bzw. bis $\epsilon = 0$ V reduziert wurde (3 - 5 Zyklen), wurde folgendes Meßprogramm eingehalten (Abb.III-7a):

Zunächst wurde die Elektrode galvanostatisch bis $\epsilon = 0,2$ V reduziert. Bei diesem Potential wurde durch einen Komparator auf potentiostatischen Betrieb umgeschaltet, die Elektrode wurde auf dem Wartepotential $\epsilon_w = 0,6$ V (Pt) bzw. $\epsilon_w = 0,8$ V (Au) gehalten. Bei diesem Potential liegt die oxidfremde Elektrode vor, im Leitelektrolyten findet kein Stoffumsatz statt (Störstrom $< 0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Nach einer Wartezeit von $t_w = 30$ s wurde für Zeiten $1\text{s} \leq t_v \leq 300$ s das Meßpotential gehalten. Dabei wurde die zeitliche Änderung des Stroms an der SE und an der RE verfolgt. Anschließend wurde für $10 \mu\text{s}$ auf ein Potential geschaltet, bei dem noch keine Oxidreduktion eintrat. Anschließend wurde die Oxidmenge durch eine galvanostatische Ladekurve bestimmt.

Ein Komparator schaltete den Galvanostaten ab, wenn ein vorgegebenes Potential, $\epsilon_{\text{stop}} = 0,4$ V (Pt) bzw. $\epsilon_{\text{stop}} = 0,7$ V (Au), erreicht war. Die bis zu diesem Potential verbrauchte Ladung wurde etwas willkürlich als q_{ox} angesehen. Das Verfahren hatte den Vorteil, das die Oxidmenge sofort bestimmbar war, wobei die bis zum Stopppotential nicht erfaßte Restladung als konstanter und vernachlässigbarer Fehler angesehen wurde.

Experimentell hatte das Verfahren den Vorteil, daß die Elektrode nicht bis in die Wasserstoffentwicklung reduziert wurde: Bei den angewandten Stromdichten ($i_{\text{galv}} \geq 30 \text{ mA}/\text{cm}^2$) würden Gasblasen gebildet, die unter der rotierenden Scheibe stabilisiert würden und nur durch einen Elektrolytwechsel entfernt werden könnten.

3.1.2 Potentiodynamische Messungen

Die Elektrodenvorbehandlung war mit der im vorigen Abschnitt beschriebenen identisch. Danach wurde wie folgt verfahren (Abb.III-7b):

Das Vorpolarisationspotential ϵ_v zur Bildung der Oxidschicht wurde grundsätzlich für $t_v = 100$ s gehalten. Dabei wurde verglichen, welchen Einfluß die Anwesenheit des Redoxsystems auf die Oxidbildung hat.

Danach wurde das Startpotential des Dreieckgenerators eingestellt und für 30 s gehalten. Während dieser Zeit wurde

der gebildete Sauerstoff vor der Elektrode größtenteils entfernt. Nach einer Vorpolarisation im Leitelektrolyten erfolgte während dieser Zeit auch die Zugabe des Redox-elektrolyten.

Das Potential wurde so gewählt, daß möglichst noch keine Reaktion des Redoxelektrolyten stattfand, daß aber auch die Oxidschicht noch nicht reduziert wurde.

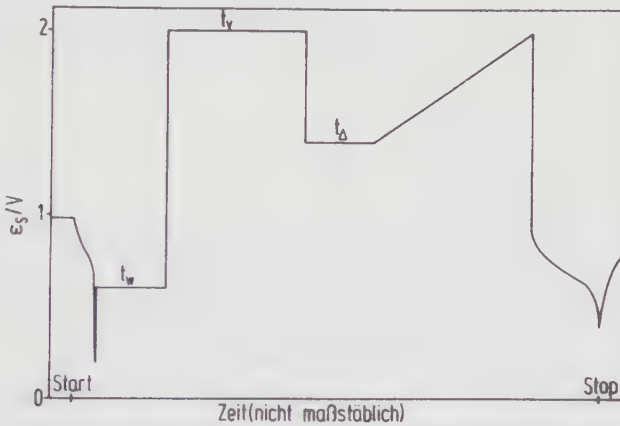


Abb.III-7b: Potential-Zeit-Diagramm für potentiodynamische Messungen

Anschließend wurde die potentiodynamische Stromspannungskurve aufgenommen. Der Spannungsvorschub (30 mV/s) war so gewählt, daß die Messung in Hinblick auf mögliche Änderungen im Oxid rasch beendet wurde, andererseits der kapazitive Strom der Doppelschichtumladung noch vernachlässigbar war.

Im Anschluß an die Aufnahme der Stromspannungskurve wurde die Oxidmenge wieder durch eine galvanostatische Ladekurve bestimmt und mit dem Eichdiagramm verglichen.

3.2 Messungen an der Platinelektrode

Die Messungen an der Platinelektrode wurden bei Potentialen oberhalb $\epsilon = 2$ V durch die heftige Sauerstoffentwicklung beeinträchtigt. Deshalb wurden die Untersuchungen an den Systemen $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ und $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ auch an einer Doppelringeletrode (DRE) ^(X) durchgeführt: An einer DRE ist an der Generatorelektrode die Geschwindigkeitskomponente v_r schon so groß, daß die entstehenden Sauerstoffblasen nach außen gerissen werden. Beeinträchtigungen der Strömung vor der Elektrode sind hier also im Gegensatz zur RSE weitgehend ausgeschlossen.

3.2.1 Cer-III-Oxidation

Das Redoxsystem $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ist das bestuntersuchte der drei verwandten Redoxsysteme ^{32,33,78,81,150-152}.

Aus Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte ^{78,81} ist bekannt, daß in H_2SO_4 der anodische Strom proportional zur Konzentration steigt.

Auf Messungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte und der Diffusionsgrenzstromdichte wurde deshalb verzichtet.

3.2.1.1 Messungen zum Einfluß der Umdrehungsgeschwindigkeit

Potentiodynamische Stromspannungskurven der Cer-III-Oxidation durchlaufen ein Maximum, dessen Höhe und Potentiallage sich mit zunehmender Drehzahl zu höheren Werten verschieben. Die Abb.III-8 zeigt diesen Einfluß: Aufgetragen ist der RE-Strom gegen das SE-Potential, das RE-Potential wurde auf $\epsilon_R = 0,9$ V gehalten. Die Konzentration der Lösung war $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, die Oxidschichtdicke wurde auf $q_{\text{ox}} = 1,8$ mC/cm² konstant gehalten.

Nach der Levich-Gleichung läßt sich der Diffusionskoeffizient

(X) Die Elektrode wurde von Herrn R. Hüllnhagen zu Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle noch einmal herzlich gedankt sei.

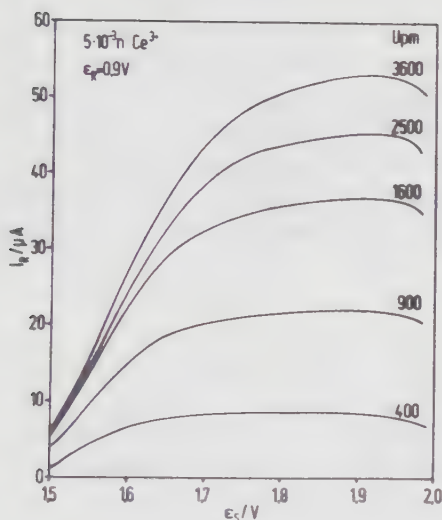


Abb.III-8:
Potentiodynamische Strom-
spannungskurven der Ce^{3+} -
Oxidation für verschiedene
Tourenzahlen. ($\epsilon_R = 0,9 \text{ V}$,
 $5 \cdot 10^{-3} \text{ n Ce}^{3+}$, $q_{\text{ox}} = 1,8$
 mC/cm^2)

ent des Cer-III-Ions mit Hilfe des Wirkungsgrades der RSE und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die RE nur etwa 90% des Diffusionsgrenzstroms der Rückreaktion zeigt, zu $D(\text{Ce}^{3+}) = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ berechnen. Angesichts der experimentellen Erschwernis durch die Sauerstoffentwicklung ist das Ergebnis durchaus vergleichbar mit früher bestimmten Werten ⁸¹.

Um den möglichen Einfluß der Sauerstoffentwicklung auf den Wirkungsgrad der Elektrode $N_O = f(\epsilon)$ möglichst auszuschließen, wurden die Messungen an der DRE wiederholt. Zusätzlich wurden potentiostatische Messungen durchgeführt.

Abb.III-9a zeigt die Abhängigkeit des Stroms am inneren Ring R1 von der Zeit bei $\epsilon_{R1} = 2,0 \text{ V}$, Abb.III-9b den resultierenden Strom am äußeren Ring R2. Der Ring R2 wurde dabei auf $\epsilon_{R2} = 1,3 \text{ V}$ gehalten, um auch zu Beginn des anodischen Impulses am R1 jegliche Sauerstoffreduktion am R2 ausschließen zu können. Die Kurven wurden für Umdrehungsgeschwindigkeiten von 500 Upm bis 6000 Upm aufgenommen.

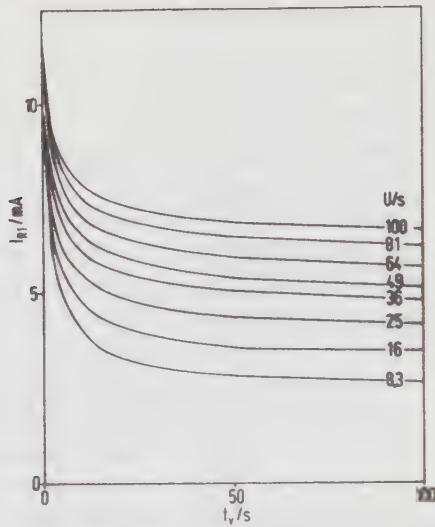


Abb.III-9a: Zeitlicher Verlauf der Stromstärke des Stroms am Ring 1 der DRE während eines anodischen Impulses. ($\epsilon_{R1} = 2,0 \text{ V}$, $0,02n \text{ Ce}^{3+}$)

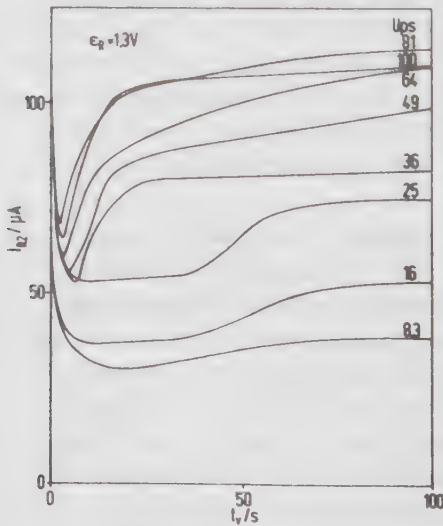


Abb.III-9b: Resultierender Strom der Cer-III-Oxidation am Ring 2 der DRE. ($\epsilon_{R2} = 1,3 \text{ V}$)

Am Ring 1 fällt der Strom monoton mit der Zeit für alle Umdrehungsgeschwindigkeiten. Unter der Annahme, daß die Sauerstoffentwicklung drehzahlunabhängig ist (i.e. kleiner als der Reaktionsgrenzstrom der vorgelagerten chemischen Reaktion), ist die Zunahme des Stroms mit der Drehzahl durch die diffusionskontrollierte Ce^{3+} -Oxidation zurückzuführen. Die zeitliche Änderung des Gesamtstroms ist auf die bekannte Schichtdickenabhängigkeit der Sauerstoffentwicklung zurückzuführen. Tatsächlich ergibt die Auftragung des Ringstroms I_{R1} gegen $\sqrt{\omega}$, jeweils gemessen nach gleichen Zeiten, Geraden gleichen Anstiegs. (Abb.III-10).

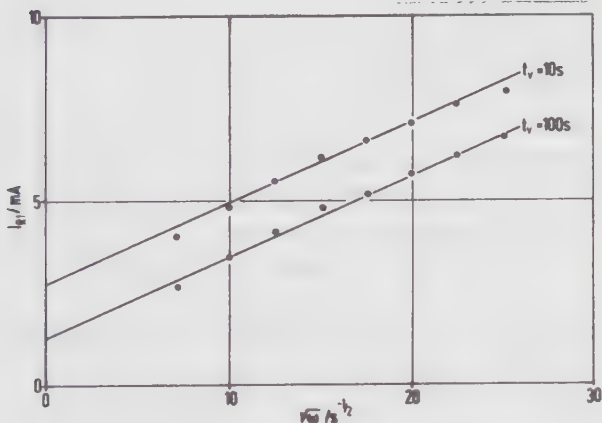


Abb.III-10: Drehzahlabhängigkeit des Einschaltstroms am Ring 1, aus Abb.III-9a.

Der Diffusionskoeffizient des Cer-III-Ions ergibt sich aus dem Anstieg ^{153,154} zu $D(\text{Ce}^{3+}) = 4,22 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Der Ordinatenabschnitt ist als Teilstrom der Sauerstoffentwicklung zu interpretieren. Die so erhaltenen Werte stimmen mit entsprechenden Messungen in H_2SO_4 überein.

Da am Ring 1 der Diffusionsgrenzstrom der Cer-III-Oxidation fließt, sollte die Kurve $I_{R2} = f(t)$ einen Anstieg auf den jeweiligen Grenzwert zeigen. Man erkennt aus der Abb.III-9b, daß dies vor allem bei hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten nicht der Fall ist. Die Kurven durchlaufen nach einigen

Sekunden ein Minimum, ein leidlich konstanter Wert stellt sich erst nach etwa 50 s ein.

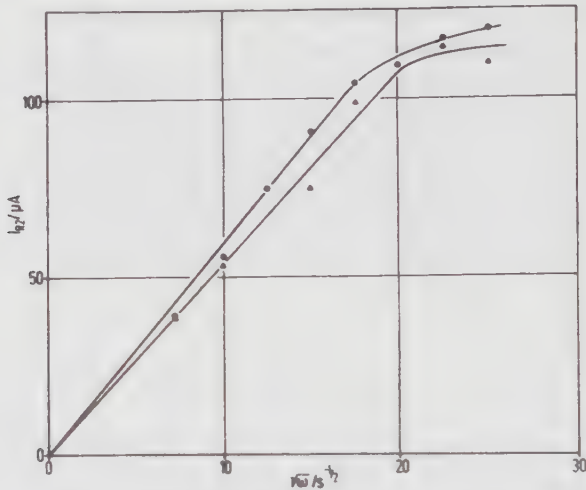


Abb.III-11: Drehzahlabhängigkeit des Einschaltstroms am Ring 2 (aus Abb.III-9b), verglichen mit potentiodynamischen Messungen. (● : Impulsmessungen, ▲ : potentiodynamische Messungen)

Weiter wird der Grenzstrom bei hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten von der Drehzahl unabhängig (Abb.III-11). Die Auswertung potentiodynamischer Stromspannungskurven bei konstanter Oxidschichtdicke führt zum gleichen Ergebnis. Die Deutung dieses Phänomens ist noch offen.

3.2.1.2 Potentiostatische Messungen

Bei niedrigeren Potentialen ϵ_{R1} lassen sich stationäre Stromspannungskurven aufnehmen: Abb.III-12 gibt die in 0,02n Ce^{3+} -Lösung erhaltenen Kurven wieder. Die Tourenzahl betrug 2160 Upm. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde das Potential am Ring 2 auf $\epsilon_{R2} = 1,1$ V gesenkt. In der Darstellung sind nur die Kurven für $t_v = 1$ s und für $t_v = 300$ s eingetragen. Bei etwa exponentieller Variation der Vorpolarisationsdauer liegen die Zwischenwerte äquidistant auf den eingezeichneten Balken.

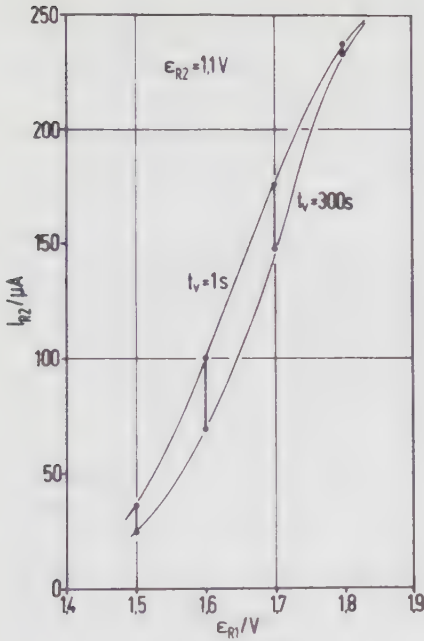


Abb. III-12:

Potentiostatische Stromspannungskurve der Ce^{3+} -Oxidation. (0,02n Ce^{3+} , 2160 Upm, $E_{R2} = 1,1 \text{ V}$)

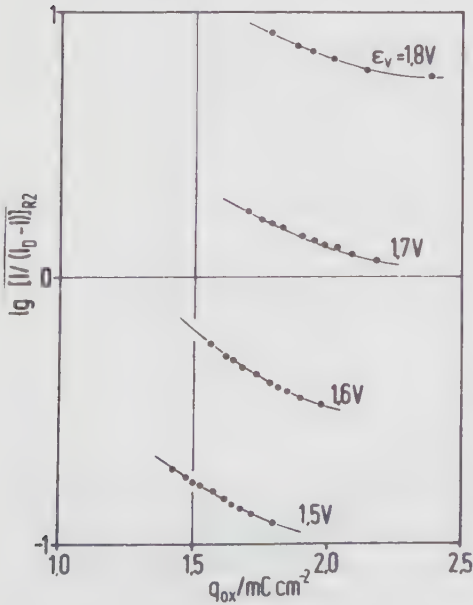


Abb. III-13:

Durchtrittsströme der Ce^{3+} -Oxidation als Funktion der Oxidmenge, aus Abb. III-12.

In der Abb.III-13 ist der Strom I_{R2} als Funktion der Oxidmenge q_{ox} aufgetragen. Der Vergleich mit dem Eichdiagramm (Abb.III-5) zeigt, daß die q_{ox} -Werte um etwa 0,7 mC/cm^2 zu höheren Werten verschoben sind. Das kann auf einen mangelnden Randschluß der Elektrode zurückgeführt werden, der auf die Interpretation der Meßwerte keinen Einfluß hat.

Der Logarithmus des Stroms fällt mit steigender Oxidschichtdicke. Es ergibt sich jedoch keine lineare Beziehung, wie sie im Fall des elastischen Tunnelprozesses zu erwarten wäre ($\lg i \propto -q_{ox}$, $q_{ox} \propto \lg t_v$). Außerdem ist die Höhe der effektiven Tunnelschwelle, berechnet aus dem Anstieg der Sekanten nach Gleichung III-4

$$\Delta E = \frac{h^2}{32\pi^2 \cdot m_e} \cdot \left(\frac{d(\lg I)}{d(q_{ox})} \right)^2 \quad (III-4)$$

mit $\Delta E = 9,2 \cdot 10^{-2}$ eV ($\approx 3,7 \cdot kT$) sehr klein. Die zeitliche Änderung des Durchtrittsstroms dürfte ihre Ursache eher in einer (scheinbaren) Änderung des Wirkungsgrades der DRE (vergl. auch Abb.III-9b!) oder in dem Alterungsprozeß der Oxidschicht haben.

Das aus der Abb.III-13 berechnete Tafeldiagramm für die Schichtdicke $q_{ox} = 1,8 mC/cm^2$ ergibt den Tafelfaktor $b = 166 mV$ (Abb.III-14).

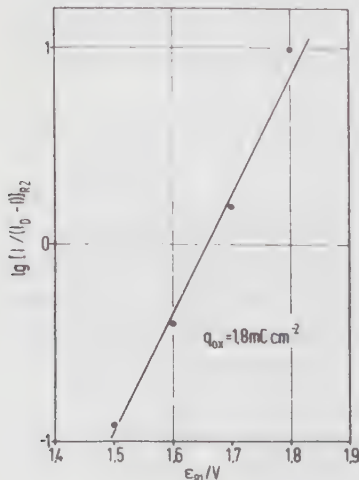


Abb.III-14:

Tafeldiagramm aus der Abb.III-13 für $q_{ox} = 1,8 mC/cm^2$.

3.2.1.3 Potentiodynamische Messungen

Die Messungen wurden an der RSE unter den gleichen Bedingungen, wie sie unter Abb.III-8 beschrieben wurden, bei 3600 Upm durchgeführt. In der Abb.III-15 ist die Stromspannungskurve $I_R = f(\epsilon_S)$, aufgenommen nach einer Vorpolarisation bei $\epsilon_V = 2,1$ V, dargestellt (a). Die Balken deuten die Stromschwankungen an. Der Vergleich mit der unter sonst gleichen Bedingungen im Leitelektrolyten aufgenommenen Kurve (b) zeigt, daß die Sauerstoffreduktion an der RE gegen die Cer-IV-Reduktion vernachlässigt werden kann.

Die Stromspannungskurve wird durch die Oxidschichtdicke nicht beeinflusst: Die Kurven liegen für die verschiedenen Vorpolarisationspotentiale innerhalb der statistischen Stromschwankungen. Ebenso hatte die Anwesenheit des Redox-elektrolyten während der Vorpolarisation keinen Einfluß auf die Gestalt der Stromspannungskurve.

Aus der Abb.III-15 läßt sich das Tafeldiagramm für die Durchtrittsüberspannung konstruieren (Abb.III-16): Der

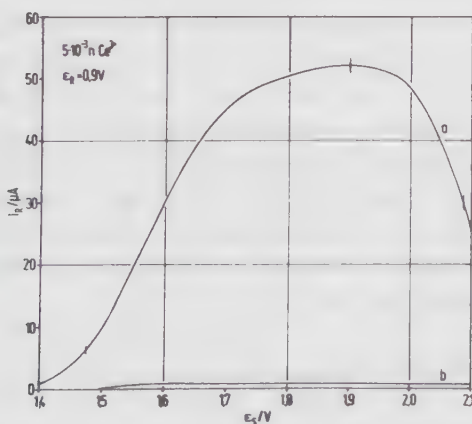


Abb.III-15: Potentiodynamische Stromspannungskurve der Ce^{3+} -Oxidation. ($5 \cdot 10^{-3} n Ce^{3+}$, 3600 Upm, $\epsilon_R = 0,9$ V, $q_{ox} = 2,38$ mC/cm²)

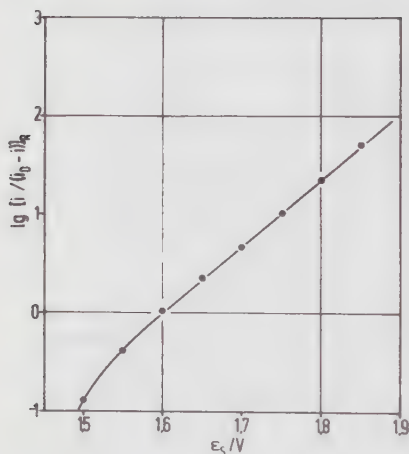


Abb.III-16:
Tafeldiagramm aus
Abb.III-15

Tafelfaktor ergibt sich für $\epsilon > 1,6 \text{ V}$ zu $b = 147 \text{ mV}$, entsprechend einem Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,41$. Dieser Wert deckt sich zwar mit dem aus potentiostatischen Messungen erhaltenen Wert, er steht aber in krassem Widerspruch zu dem von Vetter⁸¹ aus der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte abgeleiteten Wert $\alpha = 0,75$. Vergleichsmessungen an der DRE bestätigten die Unabhängigkeit des Cer-III-Oxidationsstroms von der Oxidschichtdicke. Allerdings ist zu beachten, daß der b-Faktor drehzahlabhängig ist. In der Diskussion soll näher auf diesen Problemkreis eingegangen werden (Kap.IV.3.1.1).

3.2.2 Kobalt-II-Oxidation

Während das Cer-IV-Ion in H_2SO_4 auch bei Zimmertemperatur kinetisch stabil ist, wird übereinstimmend über eine Reduktion des Co-III-Ions in verdünnten Säuren berichtet¹⁰¹⁻¹⁰³, die bei Temperaturerhöhung rasch zunimmt.

Für dieses Redoxsystem wurde deshalb auch versucht, die mittlere Lebensdauer der Co^{3+} -Ionen bei 25 °C zu bestimmen.

3.2.2.1 Galvanostatische Ringstromtransienten

Für den Fall, daß der an der SE produzierte Stoff nach einer Reaktion 1. Ordnung weiterreagiert, gilt für große Zeiten und kleine Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten näherungsweise ¹⁵⁵:

$$\lg\{(N_0 - N_t)/N_0\} = A - (1,97 \cdot D^{1/3} \cdot \omega + k/2,3) \cdot t \quad (\text{III-5})$$

N_t und N_0 bezeichnen den Wirkungsgrad der Elektrode zur Zeit t bzw. nach unendlich langer Wartezeit. Die Konstante A hängt von der Geometrie der Elektrode und von den kinetischen Parametern der Reaktion ab, k ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. D ist ein mittlerer Diffusionskoeffizient der Kobaltionen: In der Ableitung der Gleichung III-5 wird $D(\text{Co}^{2+}) = D(\text{Co}^{3+})$ angenommen. ω bezeichnet die Winkelgeschwindigkeit der Elektrode.

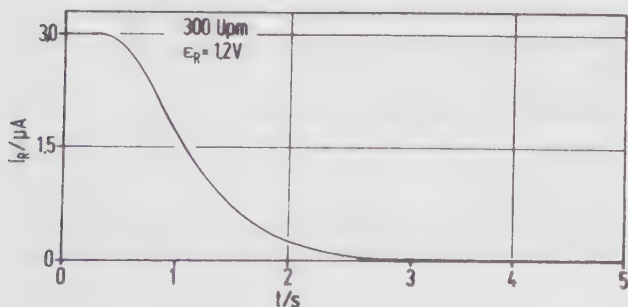


Abb. III-17: Galvanostatischer Ringstromtransient bei einem Ausschaltimpuls an der SE. ($3,33 \cdot 10^{-2} \text{ n Co}^{2+}$, 300 Upm, $E_R = 1,0 \text{ V}$)

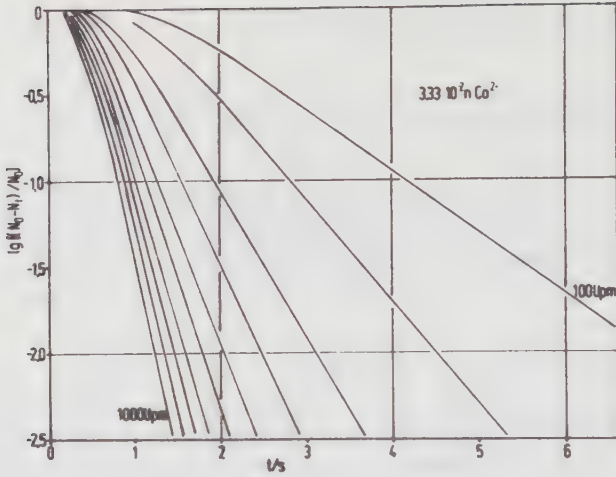


Abb.III-18: Zeitliche Änderung des kinetischen Wirkungsgrades der RSE bei verschiedenen Umdrehungszahlen. ($3,33 \cdot 10^{-2}$ n Co^{2+} , $\epsilon_R = 1,0$ V)

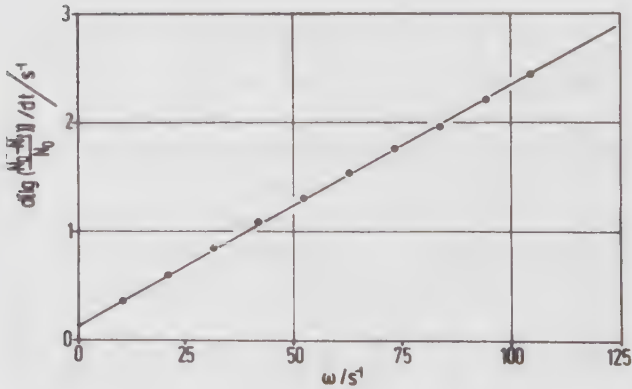


Abb.III-19: Auswertung der Abb.III-18 nach Gl-III-5.

Abb.III-17 zeigt die zeitliche Abnahme des Ringstroms, wenn zur Zeit $t = 0$ s an der SE ein galvanostatischer Impuls beendet wird: Der Strom fällt zunächst kaum, dann wesentlich rascher und nähert sich schließlich dem Wert Null. Die Auftragung $\lg\{(N_0 - N_t)/N_0\}$ über t ergibt für verschiedene Winkelgeschwindigkeiten bei größeren Zeiten Geraden (Abb.III-18), deren Steigung proportional der Winkelgeschwindigkeit ist (Abb.III-19). Aus dem Anstieg errechnet sich der mittlere Diffusionskoeffizient der Kobaltionen zu $D_{\text{Co}} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, die Halbwertszeit der Co^{3+} -Reduktion durch Wasser ergibt sich zu $t_{1/2} = 12,8 \text{ s}$. Angesichts der Unempfindlichkeit der Auftragung sollten diese Werte lediglich als Anhaltspunkt für die Größenordnung verstanden werden.

Die an sich näherliegende Messung $N_0 = f(\omega)$ wurde durch die Sauerstoffentwicklung wesentlich stärker gestört als die hier gewählte Auswertung. So war mit zunehmender Drehzahl im Gegensatz zur Theorie^{156,157} eine Abnahme des kinetischen Wirkungsgrades zu beobachten, während die galvanostatischen Transienten eine sinnvolle Auswertung zuließen.

3.2.2.2 Potentiostatische Messungen

In der Abb.III-20 ist die zeitliche Abhängigkeit des Stroms am Ring 2 der DRE für verschiedene Potentiale dargestellt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit war 2160 Upm, das Potential am Ring 2 betrug $\epsilon_{R2} = 1,1 \text{ V}$. Die Kurven wurden in 0,05n Co^{2+} -Lösung aufgenommen. Die Form der Kurven läßt den Schluß zu, daß auch die Co-II-Oxidation nicht von der Oxidschichtdicke beeinflusst wird.

Das Tafeldiagramm für $t_v = 100 \text{ s}$ ist in der Abb.III-21 dargestellt. Daraus ergibt sich der Tafelfaktor für nicht zu große Überspannungen zu $b = 124 \text{ mV}$.

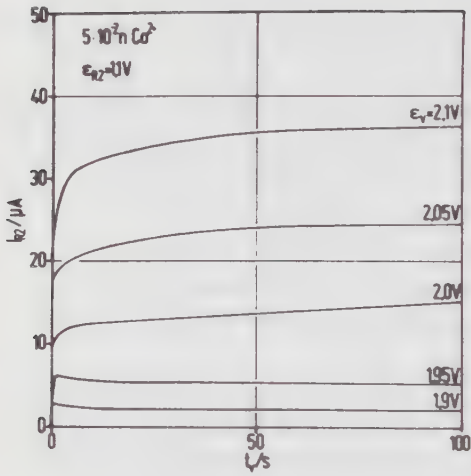


Abb. III-20:
Zeitlicher Verlauf der Co^{2+} -Oxidation bei verschiedenen Potentialen.
($0,05\text{n Co}^{2+}$, 2160 Upm ,
 $\epsilon_{R2} = 1,1\text{ V}$)

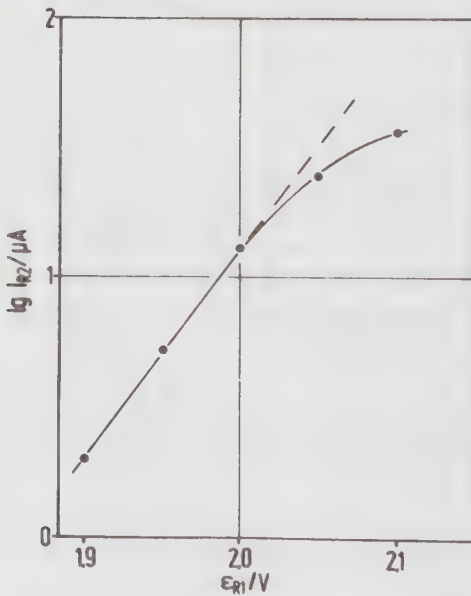


Abb. III-21:
Tafeldiagramm aus
Abb. III-20.

3.2.2.3 Potentiodynamische Messungen

Auch die potentiodynamischen Stromspannungskurven der Kobalt-II-Oxidation erwiesen sich als von der Schichtdicke PtO unabhängig. Dabei war es wie im Falle der Cer-III-Oxidation gleichgültig, ob die Vorpolarisation im Leitelektrolyten oder im Redoxelektrolyten durchgeführt wurde.

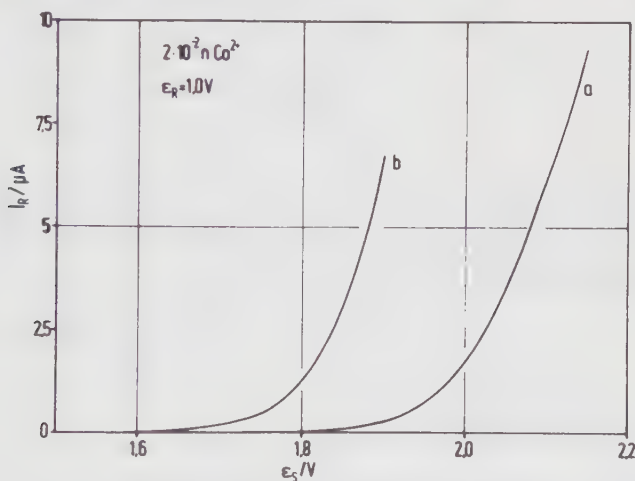


Abb.III-22: Potentiodynamische Stromspannungskurve der Co-II-Oxidation an der RSE.
($2 \cdot 10^{-2} \text{ n Co}^{2+}$, 2000 Upm, $\epsilon_R = 1,0 \text{ V}$)

Die Abb.III-22 zeigt die Stromspannungskurve für eine $0,02 \text{ n Co}^{2+}$ -Lösung, aufgenommen bei 2000 Upm an der RSE. Das RE-Potential war $\epsilon_R = 1,1 \text{ V}$. Die Kurve (b) wurde mit 25facher Empfindlichkeit aufgenommen.

Aus dem zugehörigen Tafeldiagramm (Abb.III-23) entnimmt man den Tafelfaktor zu $b = 124 \text{ mV}$. Auch hier ergibt sich eine gute Übereinstimmung der potentiostatischen und der potentiodynamischen Stromspannungskurven.

Untersuchungen an der DRE bestätigten die Ergebnisse in jeder Hinsicht.

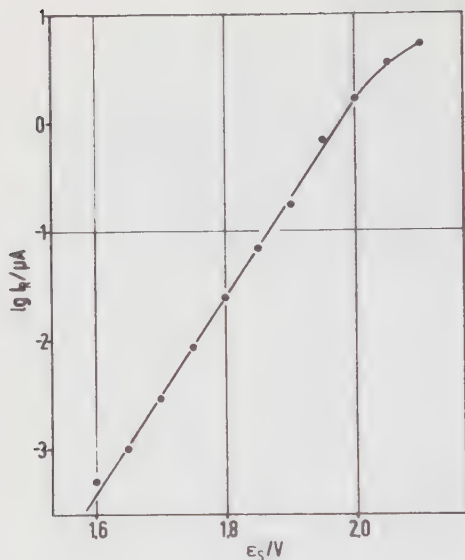


Abb. III-23:
Tafeldiagramm aus
Abb. III-22.

3.2.3 Thallium-I-Oxidation

Im Verlauf der Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Tl-I-Oxidation auch durch adsorbierte Reaktionsprodukte, vornehmlich durch Tl_2O_3 , beeinflusst wird. Außer der Abhängigkeit der Stromspannungskurven von der Oxidschichtdicke wurde deshalb auch der Einfluß der Konzentration und der Umdrehungsgeschwindigkeit untersucht.

3.2.3.1 Der Einfluß der Konzentration

In der Abb. III-24 sind die Stromspannungskurven verschiedenen konzentrierter Lösungen im Tafeldiagramm dargestellt. Die Elektrode wurde jeweils im Redoxelektrolyten für 100 s vorpolarisiert, die Umdrehungszahl war 1600 Upm. Angegeben sind die Diffusionsgrenzströme für die einzelnen Konzentrationen. Unter Einbeziehung der Messungen an der Goldelektrode (Kap. III.3.3.1) ergibt sich eine direkte Proportionalität zwischen dem Diffusionsgrenzstrom und der

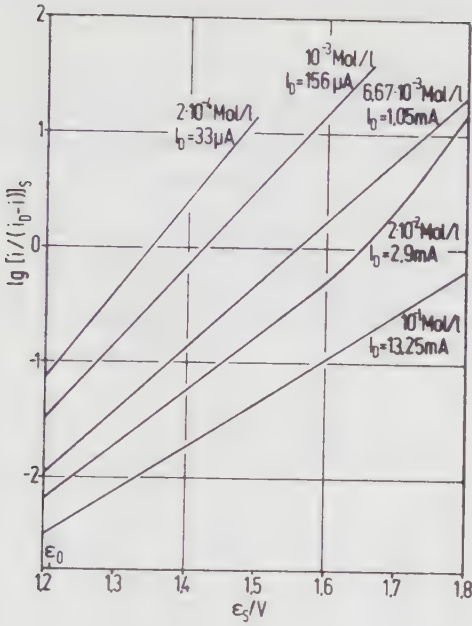


Abb. III-24:
Tafeldiagramm der Tl-I-
Oxidation für verschie-
dene Konzentrationen.

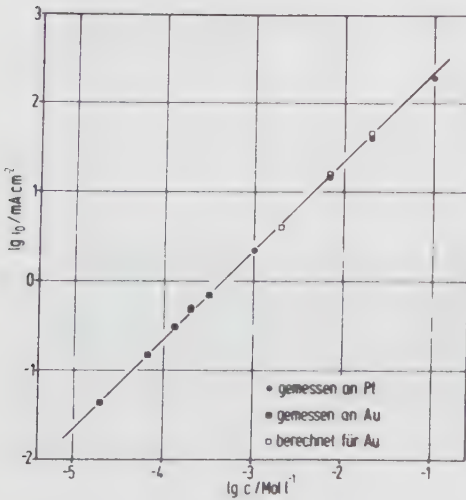


Abb. III-25:
Diffusionsgrenzstrom der
Tl-I-Oxidation als Funk-
tion der Konzentration.

Die Austauschstromdichte, formal erhalten durch Extrapolation auf das Gleichgewichtspotential für $c_{(\text{Tl}^+)} = c_{(\text{Tl}^{3+})}$, ist dagegen proportional zu $\sqrt{c_{(\text{Tl}^+)}}$, wie Abb.III-26 zeigt. Für den von Vetter und Thiemke¹²⁶ angenommenen Reaktionsmechanismus zweier aufeinanderfolgender Durchtrittsreaktionen würden die i_0 -Werte auf die Bildung von Tl^{2+} -Ionen bezogen sein und müßten halbiert werden. Diese Unterscheidung wurde hier nicht getroffen, weil der experimentelle Beweis für diesen Mechanismus strittig ist^{127,128}. Sie ist für die Aussage der Abb.III-26 auch unerheblich.

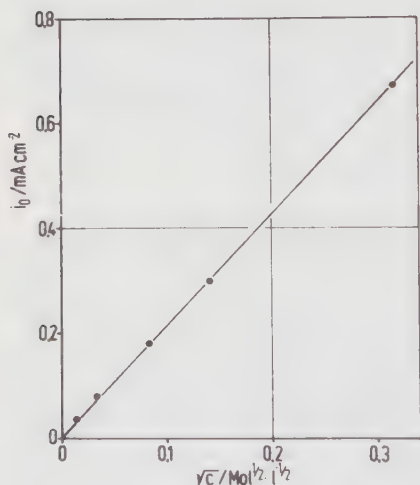


Abb.III-26:
Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte der Tl-I-Oxidation.

Weiter ist in der Abb.III-25 zu beachten, daß der Tafelfaktor mit der Thallium-I-Konzentration ansteigt. In Übereinstimmung damit steht die Beobachtung, daß der Diffusionsgrenzstrom mit zunehmender Konzentration erst bei höheren Überspannungen erreicht wird.

3.2.3.2 Der Einfluß der Umdrehungsgeschwindigkeit

In diesem Abschnitt soll nur auf die Beeinflussung des Diffusionsgrenzstroms und des Wirkungsgrades durch die Umdrehungsgeschwindigkeit eingegangen werden. Die Abhängigkeit der Tl_2O_3 -Bildung wird im folgenden Abschnitt erläutert.

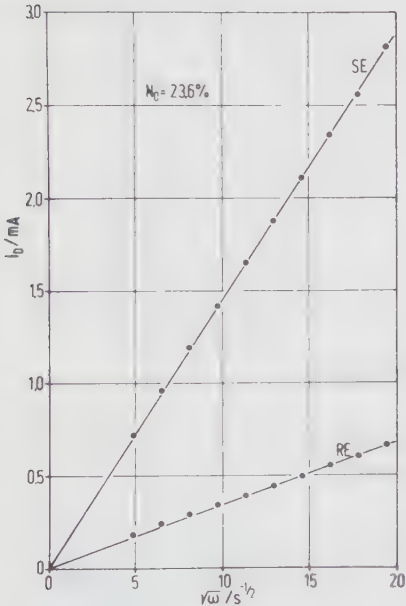


Abb. III-27:
Diffusionsgrenzstrom der
Tl-I-Oxidation und resul-
tierender Grenzstrom an
der RE, $(1,33 \cdot 10^{-3} n Tl^+,$
 $\epsilon_R = 0,3 V)$

Die Abb. III-27 zeigt für eine $1,33 \cdot 10^{-3} n Tl^+$ -Lösung die Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms der Tl^+ -Oxidation an der SE von der Umdrehungsgeschwindigkeit, sowie den an der RE resultierenden Strom bei $\epsilon_R = 0,3 V$, also ebenfalls unter diffusionskontrollierten Bedingungen.

Man erkennt, daß auch hier im untersuchten Bereich der Wirkungsgrad der Elektrode drehzahlunabhängig ist und daß die Levich-Gleichung erfüllt wird ($D_{(Tl^+)} = 1,64 \cdot 10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$, in guter Übereinstimmung mit dem aus der Arbeit von James abgeschätzten Wert ¹²⁹⁾).

3.2.3.3 Bildung von Thallium-III-Oxid

Auf die Bildung von Tl_2O_3 -Deckschichten bei höheren Potentialen wurde aus folgendem Versuch geschlossen (Abb.III-28):

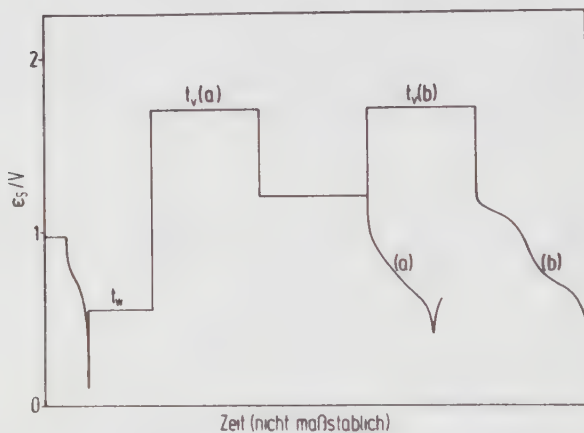


Abb.III-28: Potential-Zeit-Diagramm zur Ermittlung der Tl_2O_3 -Reduktionsladung.

Nach einer Vorpolarisation der Elektrode bei $\epsilon_v = 1,7 \text{ V}$ für $t_v = 10 \text{ s}$ wurde das Potential der Elektrode für 10 s auf $\epsilon = 1,2 \text{ V}$ gehalten. In dieser Zeit wurde erfahrungsgemäß alles gebildete Tl_2O_3 von der Elektrodenoberfläche entfernt. Anschließend wurde eine kathodische Ladekurve mit $i_- = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ aufgenommen (a). In einem zweiten Versuch wurde die Elektrode vor der Aufnahme der Ladekurve nochmals für $t_v' = 10 \text{ s}$ bei $\epsilon_v = 1,7 \text{ V}$ polarisiert (b). Die Versuche wurden jeweils im Leitelektrolyten und in $2 \cdot 10^{-2} \text{ n Tl}^+$ -Lösung durchgeführt. In der Abb.III-29 werden im Feld I die erhaltenen Ladekurven im Leitelektrolyten (a und b) und im Redoxelektrolyten (a' und b') gezeigt. Aus schaltungstechnischen Gründen mußte vor Aufnahme der Ladekurven a und a' für $t = 10 \mu\text{s}$ ebenfalls auf $\epsilon_v = 1,7 \text{ V}$ geschaltet werden, sodaß diese Kurven für $t = 0$ nicht durch $\epsilon = 1,2 \text{ V}$ gehen.

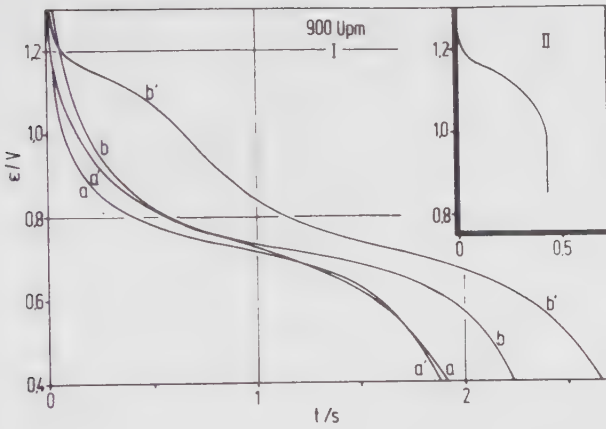


Abb.III-29: Ladekurven zur Bestimmung der Tl_2O_3 -Reduktionsladung. ($0,02n Tl^+$, $i_- = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, 900 Upm)

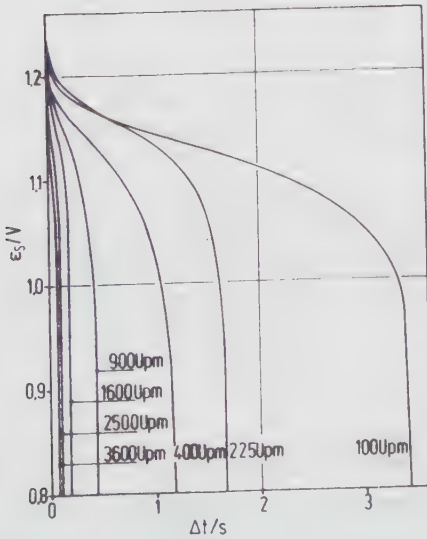


Abb.III-30:
Ladekurven der Tl_2O_3 -Reduktion für verschiedene Drehzahlen.

Im Feld II ist die Differenz $(t_{(b')} - t_{(b)} - (t_{(a')} - t_{(a)}))_{\epsilon}$ für jeweils konstante ϵ -Werte gegen t aufgetragen. Man erhält eine scharf ausgeprägte Stufe in der Differenzladekurve, die der Reduktion von Tl_2O_3 zugeordnet wird. In der Abb.III-30 sind die so erhaltenen Ladekurven bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten dargestellt. Näherungsweise läßt sich die Drehzahlabhängigkeit nach Abb.III-31 zu $q(Tl_2O_3) \propto \omega^{-1}$ angeben.

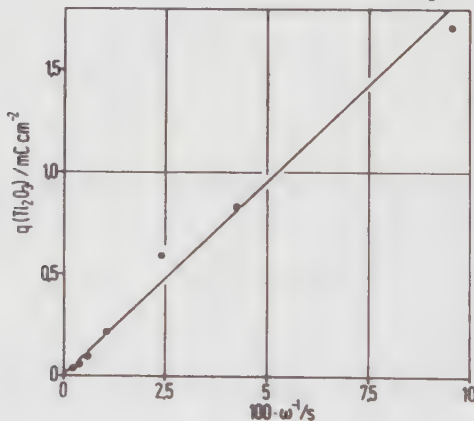


Abb.III-31: Tl_2O_3 -Reduktionsladung als Funktion der Umdrehungsgeschwindigkeit (aus Abb.III-30).

Die Bildung von Tl_2O_3 -Schichten soll im Kapitel IV weiter diskutiert werden. Zur Deutung der Bildungskinetik wären jedoch ausführlichere Messungen erforderlich, die den Rahmen der Arbeit überschreiten würden. Systematische Untersuchungen zur Kinetik der Tl_2O_3 -Bildung wurden deshalb nicht angestellt.

3.2.3.4 Potentiostatische Messungen

Eine weitere Untersuchungsmethode bietet die Aufnahme potentiostatischer Stromspannungskurven: Bei konstanter Drehzahl (1600 Upm) wurde die Elektrode in $2 \cdot 10^{-2} n$ Tl^+ -Lösung

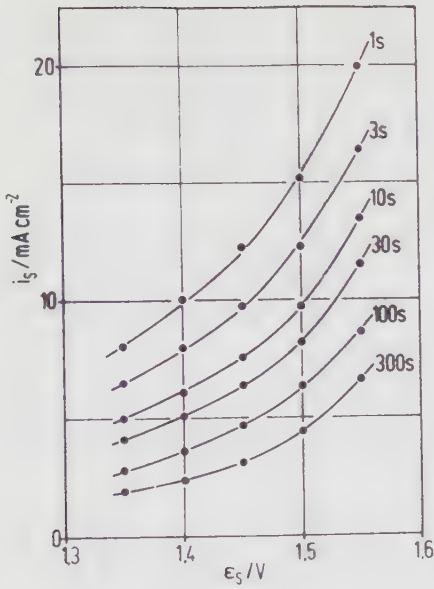


Abb. III-32:
Potentiostatische Strom-
spannungskurven der Tl^+ -
Oxidation für verschiedene
Wartezeiten.
(0,02n Tl^+ , 1600 Upm)

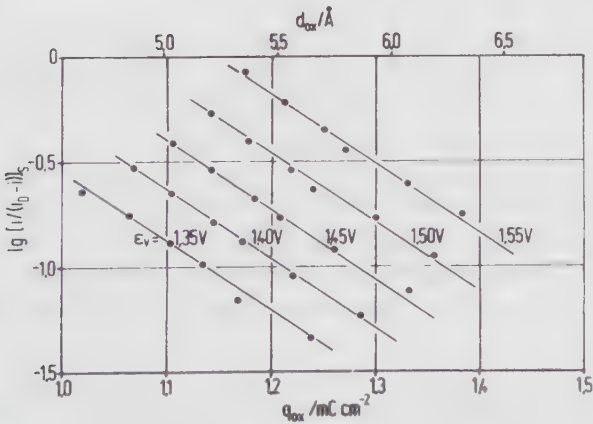


Abb. III-33: Durchtrittsströmdichte der Tl^+ -Oxidation als
Funktion der Oxidreduktionsladung q_{ox} für ver-
schiedene Potentiale. (aus Abb. III-32)

im Bereich $1,35 \text{ V} \leq \epsilon_v \leq 1,55 \text{ V}$ für verschieden lange Zeiten polarisiert. Die Abb.III-32 zeigt die daraus erhaltenen Stromspannungskurven. Auffällig ist die geringe Potentialabhängigkeit des Stroms: Über $\Delta\epsilon = 0,2 \text{ V}$ ändert sich die Stromdichte um den Faktor 3, entsprechend einem Tafelfaktor von $b = 340 \text{ mV}$, wenn auf die Durchtrittsstromdichte reduziert wird.

In der Auftragung des Durchtrittsstroms gegen die Oxidschichtdicke (Abb.III-33) fällt die starke Neigung der Geraden, entsprechend einem Wert für die Höhe der effektiven Tunnelschwelle $\Delta E = 2,48 \text{ eV}$, besonders auf.

Zur Deutung wird die Abb.III-34 herangezogen: Aufgetragen ist die Differenz $\Delta q_{\text{ox}} = q_{\text{ox}}(0,02 \text{ n Tl}^+) - q_{\text{ox}}(\text{Leitelektrol.})$ gegen $q_{\text{ox}}(\text{Leitelektrol.})$. Die Werte für den Leitelektrolyten wurden dem Eichdiagramm (Abb.III-5) entnommen.

Es zeigt sich, daß die Differenz der Ladungen nicht durch die Bildungszeit allein, wie es für eine hydrolytische Fällung zu erwarten wäre, oder durch das Bildungspotential allein, wie es für ein Oxidwachstum im elektrischen Feld charakteristisch ist, bestimmt wird. (Dabei wird angenommen, daß der Potentialeinfluß $q_{\text{ox}} \propto \epsilon_v$ wesentlich deutlicher als der Zeiteinfluß $q_{\text{ox}} \propto \lg t_v$ ist.)

Tatsächlich beobachtet man, daß sowohl eine Potentialsteigerung als auch längere Wartezeiten die Überschußladung herabsetzen. Den entscheidenden Einfluß übt vielmehr die vorhandene Menge PtO aus.

Unterhalb $q_{\text{ox}}(\text{Leitelektrol.}) = 0,8 \text{ mC/cm}^2$ (entsprechend einer Monoschicht Sauerstoff) knickt die Kurve ab: Die Überschußladung erreicht hier den Wert $q_{\text{ox}} = 440 \text{ }\mu\text{C/cm}^2$. Das Diagramm belegt eindeutig, daß mit dem Aufbau der Platinoxidschicht eine zuvor adsorbierte Komponente verdrängt wird.

Eine mögliche Deutung ist, daß das während der Wartezeit t_w (vergl. Abb.III-7a) an der Elektrode adsorbierte Thallium zu Beginn des Potentialsprungs auf ϵ_v oxidiert wird und daß die so gebildeten Tl^{3+} -Ionen desorbieren. Da die Elektrode beim Wartepotential ϵ_w einen Bedeckungsgrad $\theta_{(\text{Tl}^+)} = 1$ aufweist¹⁵⁸⁻¹⁶⁰, ist die gemessene Überschußladung durchaus plausibel.

Unter der sicherlich sehr vereinfachenden Annahme, daß der

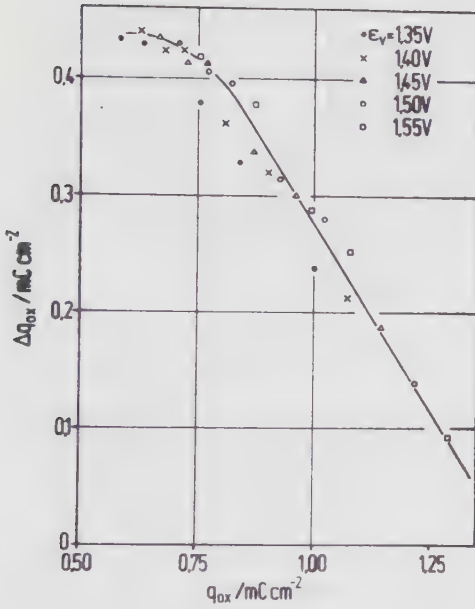


Abb. III-34:
Überschußladung Δq_{ox}
als Funktion der PtO-
Reduktionsladung.

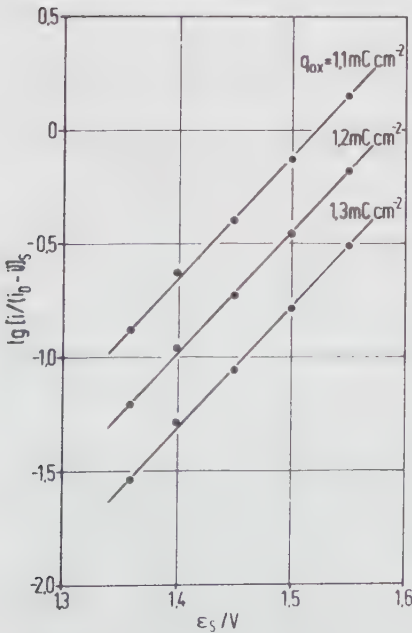


Abb. III-35:
Tafeldiagramm aus Abb.
III-33 für verschiedene
Gesamtoxidladungen.

Elektronentransfer nur durch die Änderung der Platinoxid-schichtdicke beeinflusst wird, lassen sich für die Höhe der Tunnelschwelle Werte zwischen $\Delta E = 0,24$ V und $\Delta E = 0,70$ eV abschätzen. Diese Werte sind mit den potentiodynamisch bestimmten Werten (s. folgenden Abschnitt!) vereinbar.

Das aus der Abb.III-33 erhaltene Tafeldiagramm ist in der Abb.III-35 dargestellt. Es zeigt für die verschiedenen Bedeckungsgrade parallele Geraden mit der Steigung $b = 185$ mV; Auf $q_{ox}(\text{Leitelektr.})$ bezogen würde der b-Faktor $b = 220$ mV betragen.

3.2.3.5 Potentiodynamische Messungen

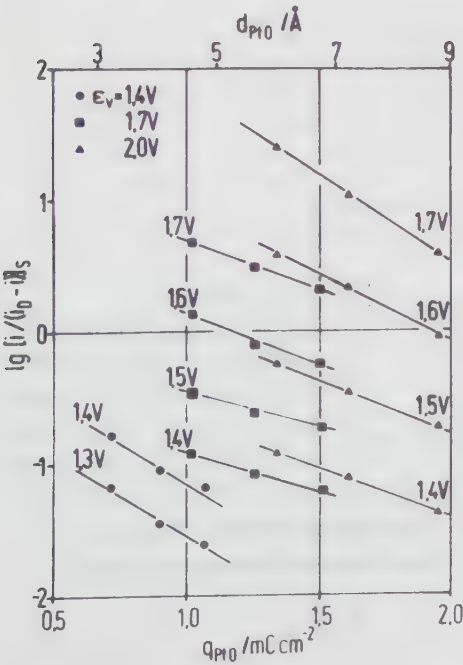
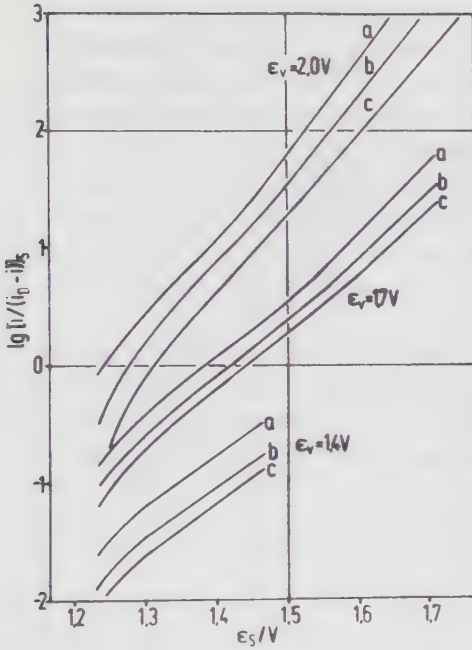
Ein Anzeichen dafür, daß zumindest bei hohen Potentialen Tl_2O_3 gebildet wird, ergibt sich aus dem folgenden Versuch: Die Elektrode wurde in 0,02n Tl^+ -Lösung bei $\epsilon_v = 1,4$ V, $\epsilon_v = 1,7$ V und $\epsilon_v = 2,0$ V für $t_v = 10$ s, $t_v = 100$ s und für $t_v = 300$ s vorpolarisiert. Anschließend wurden potentiodynamische Kurven vom Vorpolarisationspotential (für $\epsilon_v = 2,0$ V ab $\epsilon = 1,7$ V) bis $\epsilon = 1,2$ V aufgenommen. Die Abb.III-36 zeigt die erhaltenen Ergebnisse im Tafeldiagramm. Der besseren Übersicht wegen wurden die Kurven für $\epsilon_v = 1,7$ V um eine, die Kurven für $\epsilon_v = 2,0$ V um zwei Zehnerpotenzen nach oben verschoben.

Man erkennt, daß mit zunehmender Vorpolarisationsdauer für alle ϵ_v -Werte die Stromdichte abnimmt. Die Erhöhung des Vorpolarisationspotentials führt nur bei kleinen Überspannungen zu einer Erniedrigung der Stromdichte, bei Potentialen $1,4 \text{ V} \leq \epsilon \leq 1,5 \text{ V}$ kehrt sich der Effekt sogar um: Mit steigendem Vorpolarisationspotential steigt der Strom an! Etwa in diesen Potentialbereich fällt auch die Änderung des b-Faktors; grundsätzlich aber fällt der Tafelfaktor mit steigendem Vorpolarisationspotential.

Diese Erscheinung läßt sich mit der Annahme zweier gegenläufiger Einflüsse auf den Elektronentransfer deuten:

Einerseits wird der Elektronenaustausch analog zum homogenen Elektronenaustausch $Tl^+ + Tl^{3+} \rightarrow Tl^{3+} + Tl^+$ durch das gebildete Tl_2O_3 katalysiert¹⁶¹, andererseits behindert die wachsende PtO -Schicht den Elektronentransfer.

Während bei $\epsilon_v = 1,4$ V keine Tl_2O_3 -Deckschicht aufgebaut



wird, ist die Elektrode zumindest bei höheren Überspannungen in den beiden anderen Meßreihen mit Tl_2O_3 bedeckt.

Da das Thalliumoxid als gut elektronenleitend beschrieben wird ¹⁶², wurde versuchsweise ein Schichtdickendiagramm

$i(n) = f(q_{\text{ox}}(\text{PtO}))$ konstruiert. Dabei wurde wieder angenommen, daß das PtO unabhängig vom Tl_2O_3 wächst, wie es in Abb.III-29 für kurze Zeiten nachgewiesen wurde.

Die Abb.III-37 zeigt das Ergebnis: Aus dem Anstieg der Geraden läßt sich die Höhe der Tunnelschwelle zu $\Delta E = 0,13 \text{ eV}$ ($\epsilon_V = 1,4 \text{ V}$) bis $\Delta E = 0,39 \text{ eV}$ ($\epsilon_V = 2,0 \text{ V}$) abschätzen.

Um die Einflüsse durch die Tl_2O_3 -Bildung möglichst gering zu halten, wurde die Abhängigkeit der Tl-I-Oxidation von der PtO-Schichtdicke in einer $2 \cdot 10^{-4} \text{ n Tl}^+$ -Lösung vermessen. Die Vorpolarisation wurde im Leitelektrolyten vorgenommen, die Tourenzahl war wieder 1600 Upm.

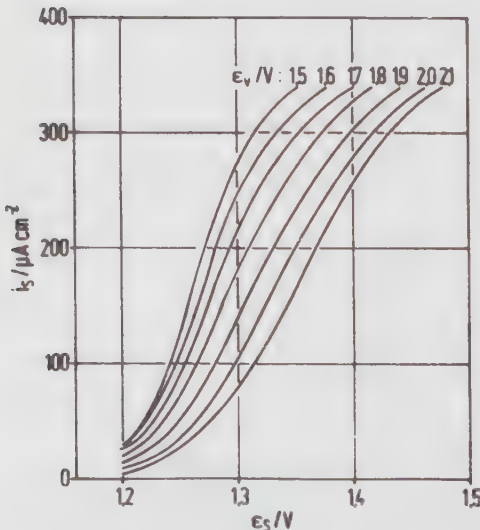


Abb.III-38:
Potentiodynamische Stromspannungskurven der Tl^+ -Oxidation für verschiedene Vorpolarisationspotentiale. ($2 \cdot 10^{-4} \text{ n Tl}^+$, 1600 Upm)

Die Abb.III-38 zeigt, daß unter diesen Bedingungen im Bereich $1,5 \text{ V} \leq \epsilon_V \leq 2,1 \text{ V}$ die Stromdichte mit dem Vorpolarisationspotential fällt.

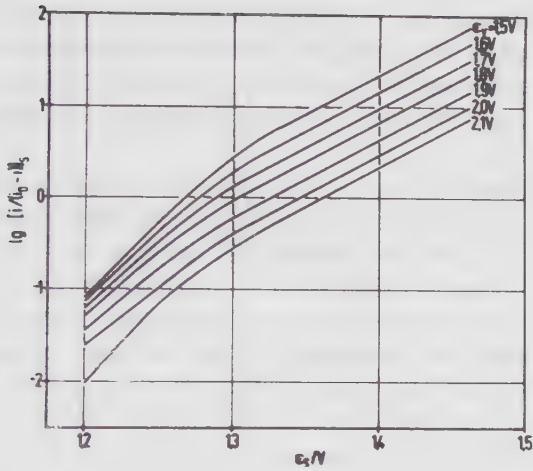


Abb.III-39: Tafeldiagramm aus Abb.III-38.

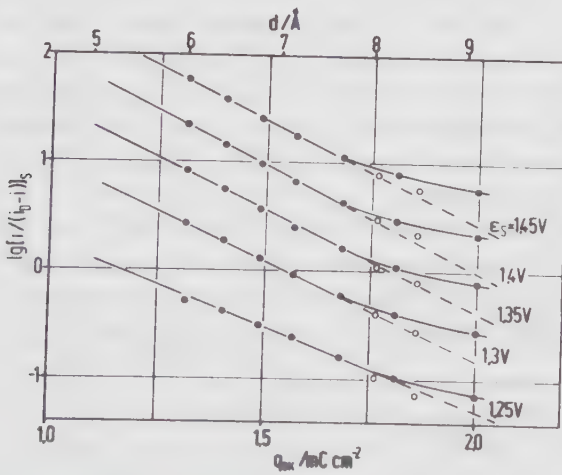


Abb.III-40: Durchtrittsströmdichte der Ti^+ -Oxidation als Funktion der Oxidschichtdicke PtO , für verschiedene Potentiale. (aus Abb.III-39)

Das Tafeldiagramm (Abb.III-39) zeigt zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung: Bei hohen Überspannungen werden b-Faktoren um 120 mV gefunden, während bei Potentialen $\epsilon < 1,3$ V die b-Faktoren auf Werte zwischen 60 und 80 mV absinken. Hierauf soll in der Diskussion noch eingegangen werden.

Aus der Auftragung $\lg\{1/(i_D - 1)\}$ gegen d_{ox} ergibt sich eine lineare Beziehung. Das Abknicken bei hohen Vorpolarisationspotentialen ist vermutlich durch eine ungenügende Entfernung des während der Zeit t_v gebildeten Sauerstoffs von der Elektrode und der damit verbundenen Fehlbestimmung der Oxidschichtdicke zu erklären. Die offenen Kreise markieren die aus der Extrapolation $q_{ox} = f(\epsilon_v)$ zu erwartenden Werte für q_{ox} (Abb.III-40).

Aus dem Anstieg der Geraden errechnet sich die Höhe der Potentialschwelle zu $\Delta E = 0,7$ eV.

3.3 Messungen an der Goldelektrode

Die an der Platinelektrode erhaltenen Ergebnisse stehen zum Teil im Widerspruch zur ursprünglichen Hypothese des elastischen Tunnelprozesses (Cer-III-Oxidation, Kobalt-II-Oxidation), sie wurden andererseits durch systemspezifische Faktoren beeinflusst. Es erschien auch deshalb sinnvoll, vergleichende Untersuchungen an einem anderen Elektrodenmaterial durchzuführen.

Dazu wurde eine Goldelektrode benutzt, weil die Kinetik der Passivschichtbildung genau bekannt ist und der Stabilitätsbereich des Oxids es erlaubt, die drei Redoxsysteme unter annähernd konstanten Schichteigenschaften zu untersuchen.

3.3.1 Cer-III-Oxidation

Auch an der Goldelektrode wurden keine Messungen zur Konzentrationsabhängigkeit des Redoxprozesses durchgeführt. Die beobachteten Ströme sind klein gegen den Diffusionsgrenzstrom, sodaß die RE-Ströme direkt als Maß für den Durchtrittsstrom an der SE angesehen wurden.

3.3.1.1 Potentiostatische Messungen

Potentiostatische Messungen (Abb.III-41) wurden in $2 \cdot 10^{-3} \text{ n Ce}^{3+}$ -Lösung durchgeführt. Die Umdrehungszahl war 2000 Upm, das RE-Potential betrug $\epsilon_R = 1,1 \text{ V}$. Man erkennt, daß bei Potentialen $\epsilon_V \leq 1,9 \text{ V}$ eine lineare Beziehung zwischen $\lg I_R$ und der Oxidschichtdicke besteht. Die Steigung der Geraden nimmt oberhalb $\epsilon_V = 1,7 \text{ V}$ deutlich ab.

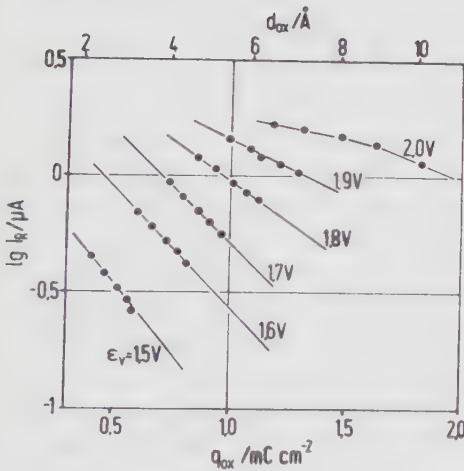


Abb.III-41:
Stromdichte der Ce^{3+} -
Oxidation als Funktion
der Oxidmenge, aus poten-
tiostatischen Messungen.
($2 \cdot 10^{-3} \text{ n Ce}^{3+}$, $\epsilon_R = 1,1 \text{ V}$,
2000 Upm)

Für die Höhe der Tunnelschwelle ergibt sich für kleine Schichtdicken der Wert $\Delta E = 0,21 \text{ eV}$.

Das aus der Abb.III-41 gewonnene Tafeldiagramm für $q_{ox} = 1,0 \text{ mC/cm}^2$ ergibt für den Tafelfaktor den ungewöhnlich großen Wert $b = 370 \text{ mV}$ (Abb.III-42). Dieses Ergebnis ist durchaus vergleichbar mit den aus potentiodynamischen Messungen erhaltenen Werten (s. nächsten Abschnitt!).

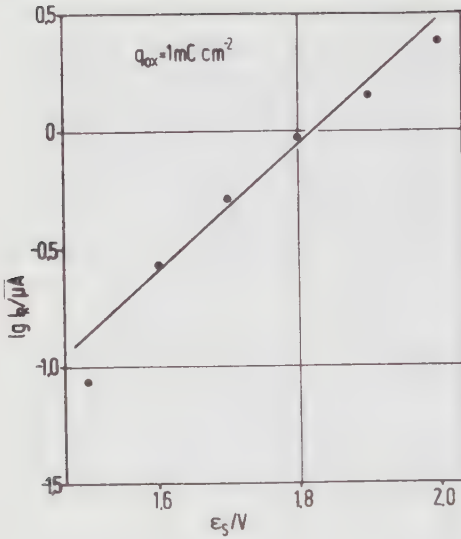


Abb. III-42:
Tafeldiagramm aus
Abb. III-41 für $q_{ox} =$
 1 mC/cm^2 .

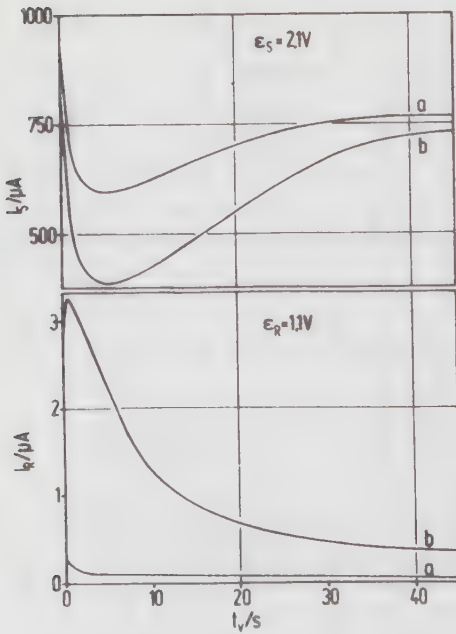


Abb. III-43:
Vergleich des SE-Stromtransienten und des RE-Stromtransienten bei potentiostatischem Impuls.
($\epsilon_S = 2,1 \text{ V}$, $\epsilon_R = 1,1 \text{ V}$,
 $0,002 \text{ n Ce}^{3+}$, 2000 Upm)

Eine interessante Beobachtung ergibt sich aus dem Vergleich der Kurven $I_S = f(t)$ und $I_R = f(t)$ bei potentiostatischen Umschaltmessungen, wie sie in der Abb. III-43 für $\epsilon_v = 2,1$ V dargestellt sind. Die Kurven (a) sind im Leitelektrolyten, die Kurven (b) sind in $2 \cdot 10^{-3} \text{ n Ce}^{3+}$ -Lösung aufgenommen. Der SE-Strom, er läßt sich ohne großen Fehler dem Teilstrom der Sauerstoffentwicklung gleichsetzen, nimmt zunächst ab, durchläuft bei $t = 5 \text{ s}$ ein Minimum und steigt dann langsam auf einen Grenzwert, der um etwa 25% über dem Wert des Minimums liegt. Nach längeren Wartezeiten ($t > 50 \text{ s}$) nimmt der Strom wieder langsam ab.

In Anwesenheit des Redoxsystems sinkt der Strom im Minimum etwa um ein Drittel unter den Wert der Kurve (a), bei längeren Wartezeiten gleichen sich die Kurven jedoch an.

An der RE wird im Leitelektrolyten (a) ein geringer Stromfluß aufgrund der Korrosion der SE beobachtet. Die Kurve (b) fällt aber über den gesamten Bereich monoton.

Bei Erhöhung des Potentials wird das Minimum des SE-Stroms bei kleineren t -Werten durchlaufen, die Kurven (b) an der RE fallen schneller. Es zeigt sich, daß das Minimum an der SE dann auftritt, wenn das Oxid II gebildet wird.

Offensichtlich wird die Sauerstoffentwicklung durch die Änderung der Oberflächenstruktur beim Übergang $\text{Au}_2\text{O}_3 + \text{Au}(\text{OH})_3$ derart beeinflusst, daß der Einfluß der weiter wachsenden Schichtdicke des Oxids I zunächst überkompensiert wird. Es ist zu vermuten, daß eine dem Elektronentransfer vorgelagerte chemische Reaktion (H_2O -Dissoziation, OH^- -Adsorption) katalysiert wird.

Aus der Tatsache, daß die Cer-III-Oxidation durch diese Änderung der Elektrodenoberfläche nicht beeinflusst wird, läßt sich folgern, daß der Elektronentransfer hier nicht von einem Adsorbatzustand aus erfolgt, sondern daß eine "outer sphere"-Reaktion vorliegt. Der Einfluß des Redoxsystems auf die Sauerstoffentwicklung wäre dann nicht dem Cer-III-Ion, sondern dem Cer-IV-Ion zuzuschreiben, das in Form seiner Sulfatkomplexe, z.B. $\{\text{Ce}(\text{SO}_4)_3\}^{2-}$, adsorbiert werden kann.

3.3.1.2 Potentiodynamische Messungen

Im Gegensatz zur Platinelektrode zeigt die Cer-III-Oxidation an der Gold-elektrode normale Stromspannungskurven. Die Abb.III-44 zeigt die Abhängigkeit des Cer-III-Oxidationsstroms, repräsentiert durch die Änderung des RE-Stroms bei $\epsilon_R = 1,1$ V, vom Potential ϵ_S für verschiedene Vorpolarisationspotentiale. Die Lösung war $2 \cdot 10^{-3}$ n an Ce^{3+} -Ionen, die Tourenzahl war 2000 Upm. Es wurde im Redox-elektrolyten vorpolarisiert. Der Schichtdickeneinfluß ist deutlich erkennbar. Im Rahmen der Reproduzierbarkeit der

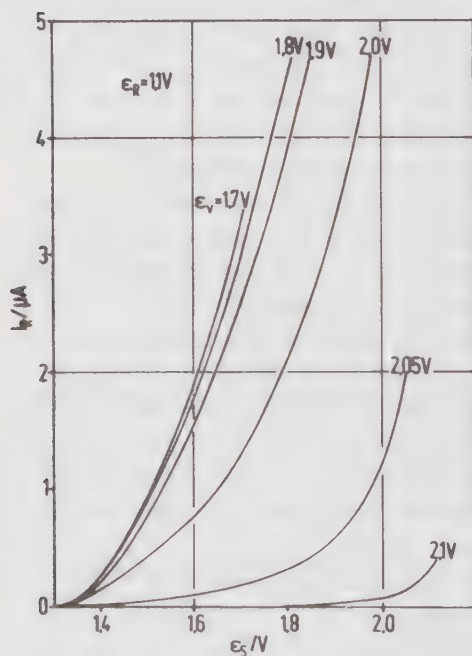


Abb.III-44:
Potentiodynamische Stromspannungskurven der Ce^{3+} -Oxidation für verschiedene Vorpolarisationspotentiale. ($2 \cdot 10^{-3}$ n Ce^{3+} , $\epsilon_R = 1,1$ V, 2000 Upm)

Messungen wurden dieselben Kurven nach einer Vorpolarisation im Leitelektrolyten erhalten, die Goldoxidbildung wird also durch Ce^{3+} -Ionen nicht beeinflusst. Die Reproduzierbarkeit der Messungen wird dadurch eingeschränkt, daß geringfügige Änderungen der PtO-Schichtdicke an der RE, wie sie nach längeren Meßzeiten unvermeidlich sind, bei dem angewandten RE-Potential den größten Einfluß auf die Rückreaktion

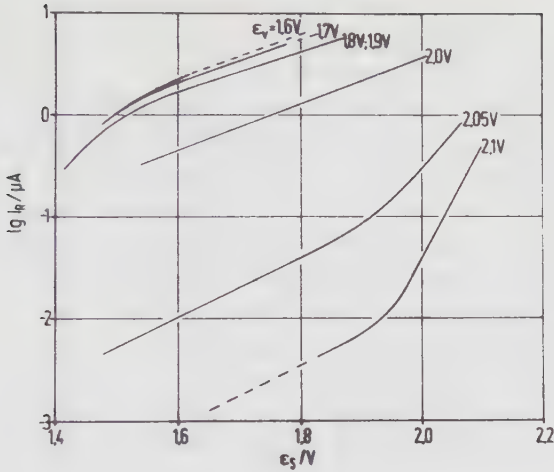


Abb.III-45: Tafeldiagramm analog Abb.III-44, jedoch nach Vorpolarisation im Leitelektrolyten aufgenommen.

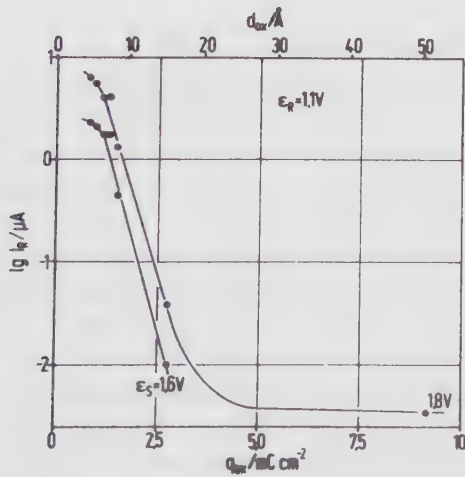


Abb.III-46: Durchtrittsströmdichte der Cer-III-Oxidation als Funktion der Oxidschichtdicke, für verschiedene Potentiale. (aus Abb.III-45)

$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ haben ³². Die einzelnen Meßreihen sind dadurch in sich leidlich konsistent, sind aber untereinander nur schlecht vergleichbar.

Die Abb.III-45 zeigt das Tafeldiagramm einer Meßreihe, bei der im Leitelektrolyten vorpolarisiert wurde. Zwei Besonderheiten fallen auf: Der Tafelfaktor ist mit $b = 440 - 480 \text{ mV}$ ($\epsilon_v \lesssim 2,0 \text{ V}$) in Übereinstimmung mit den potentiostatischen Messungen sehr groß, und bei hohen Überspannungen zeigen die Tafelgeraden im Bereich $\epsilon = 2,05 \text{ V}$ eine Änderung der Steigung: Für $\epsilon_v = 2,1 \text{ V}$ und $\epsilon_s = 2 \text{ V}$ sinkt der Tafelfaktor auf $b = 90 \text{ mV}$.

Die Abb.III-46 zeigt die Stromdichte als Funktion der Oxidschichtdicke q_{ox} : Zunächst fällt der Strom exponentiell mit der Schichtdicke. In diesem Bereich läßt sich die Höhe der Tunnelschwelle zu $\Delta E = 0,25 \text{ eV}$ abschätzen. Bei großen Schichtdicken wird der Durchtrittsstrom konstant. Eine Deutung des Diagramms soll in der Diskussion gegeben werden.

3.3.2 Kobalt-II-Oxidation

Aufgrund des hohen Normalpotentials der $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Elektrode ist die Co^{2+} -Oxidation nur an oxidbedeckten Elektroden zu beobachten. Dabei sind auch in $0,01\text{n Co}^{2+}$ -Lösung die gemessenen Ströme noch vergleichbar mit dem Korrosionsstrom des Goldoxids. Demnach läßt sich der Einfluß der Diffusionshemmung vernachlässigen. Als Teilstrom der Co^{2+} -Oxidation wurde die Differenz $I_{(\text{Redoxel.})} - I_{(\text{Leitel.})}$ angenommen. Der Korrosionsstrom sollte also durch die Anwesenheit des Redoxsystems nicht beeinflußt werden.

3.3.2.1 Potentiostatische Messungen

Aus den potentiostatischen Messungen (Abb.III-47), die in $0,02\text{n Co}^{2+}$ -Lösung durchgeführt wurden, ergab sich ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Stromdichte und der Oxidschichtdicke: Im Bereich kleiner Überspannungen ergeben sich parallele Geraden, zu hohen Überspannungen nimmt die Steigung zunächst zu, dann wieder ab.

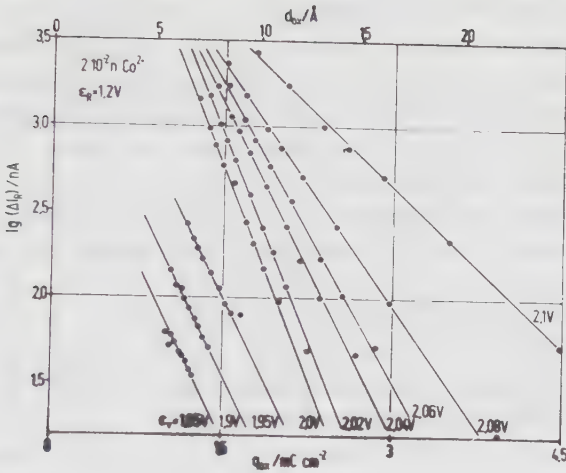


Abb.III-47: Potentiostatische Messung der Kobalt-II-Oxidation: Abhängigkeit des Durchtrittsströms von der Oxidschichtdicke. ($0,02n \text{ Co}^{2+}$, $\epsilon_R = 1,2 \text{ V}$)

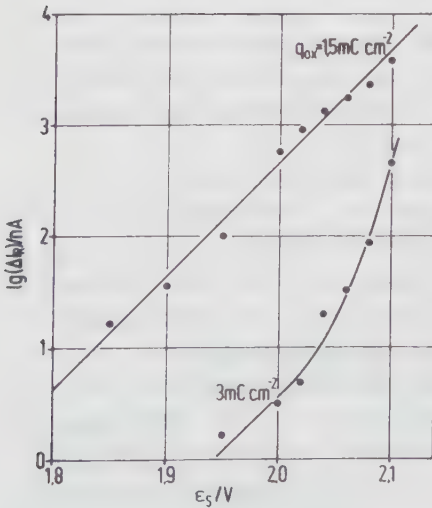


Abb.III-48:
Tafeldiagramm für versch.
Oxidschichtdicken.
(aus Abb.III-47)

Für die Höhe der Tunnelschwelle ergeben sich entsprechend Werte zwischen $\Delta E = 0,26 \text{ eV}$ ($\epsilon_v = 1,85 \text{ V}$) über $\Delta E = 0,37 \text{ eV}$ ($\epsilon_v = 2,02 \text{ V}$) bis $\Delta E = 0,054 \text{ eV}$ ($\epsilon_v = 2,1 \text{ V}$). Dieses Ergebnis ist vereinbar mit der Annahme eines direkten elastischen Tunnelprozesses bei kleinen Oxidschichtdicken. Die Potentialabhängigkeit der Tunnelschwelle würde mit $0,5 \text{ eV/V}$ diesem Modell entsprechen.

Die Abnahme des Schichtdickeneinflusses bei hohen Potentialen würde durch die Ausbildung von Bandstrukturen im Oxid II gedeutet werden können.

Das Tafeldiagramm (Abb.III-48) zeigt für $q_{ox} = 1,5 \text{ mC/cm}^2$ eine Gerade mit der Steigung $b = 99 \text{ mV}$. Für $q_{ox} = 3 \text{ mC/cm}^2$ ergibt sich eine Kurve, aus der für $\epsilon_s > 2,04 \text{ V}$ deutlich kleinere b -Faktoren resultieren.

Der Vergleich der SE-Ströme mit den RE-Strömen analog zu Abb.III-43 führt zu ähnlichen Ergebnissen. Einziger Unterschied ist, daß die Sauerstoffentwicklung durch die Anwesenheit von Kobaltionen beschleunigt wird, solange das Oxid II nicht gebildet ist. Dieser katalytische Effekt ist proportional zu $\sqrt{c_{(Co^{2+})}}$.

3.3.2.2 Potentiodynamische Messungen

Im folgenden Abschnitt werden Stromspannungskurven nach der Vorpolarisation im Leitelektrolyten bzw. im Redox-elektrolyten verglichen. Die äußeren Bedingungen waren: $c_{(Co^{2+})} = 10^{-2} \text{ Mol/l}$, 1500 Upm , $\epsilon_R = 1,0 \text{ V}$.

Die Abb.III-49a zeigt Stromspannungskurven nach der Vorpolarisation im Leitelektrolyten. Der Einfluß der Oxidschichtdicke auf den Elektronentransfer ist unverkennbar. Die bei Vorpolarisationspotentialen $\epsilon_v < 2 \text{ V}$ auftretende Stufe bei $\epsilon_s = 1,82 \text{ V}$ deutet auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Oxid und dem Redoxsystem.

Bei der Vorpolarisation im Redoxelektrolyten (Abb.III-49b) ergibt sich grundsätzlich dasselbe Bild. Die Stufe bei $\epsilon_s = 1,82 \text{ V}$ ist stärker ausgeprägt, es werden nicht ganz die Stromdichten wie bei der Vorpolarisation im Leitelektrolyten erreicht.

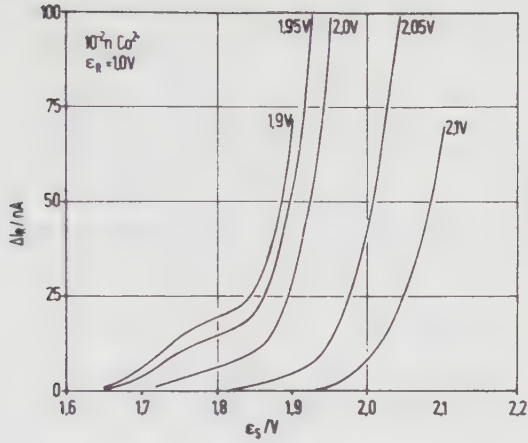


Abb.III-49a: Potentiodynamische Stromspannungskurve der Co^{2+} -Oxidation für verschiedene Vorpolarisationspotentiale, Vorpolarisation im Leitelektrolyten. ($0,01 n Co^{2+}$, $\epsilon_R = 1,0 V$, $1500 Upm$)

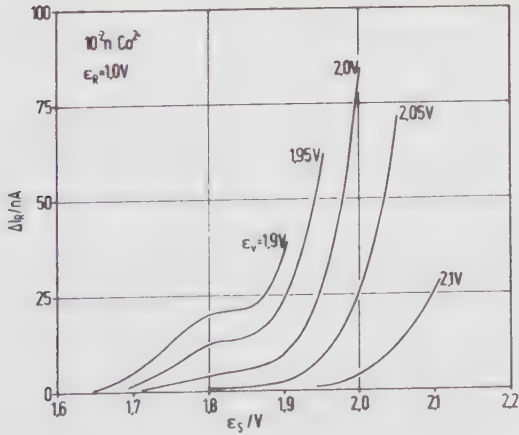


Abb.III-49b: wie unter Abb.III-49a, jedoch Vorpolarisation im Redoxelektrolyten.

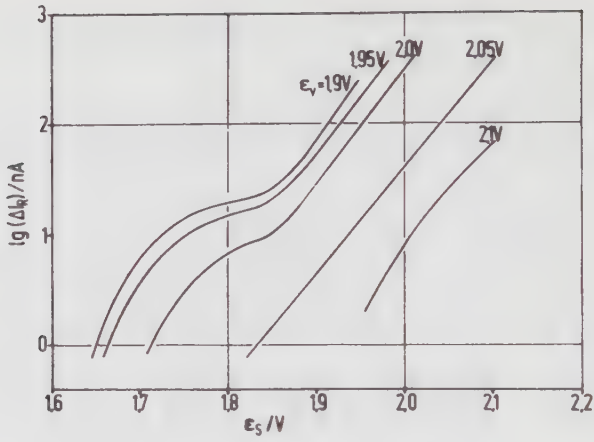


Abb.III-50a: Tafeldiagramm aus Abb.III-49a.

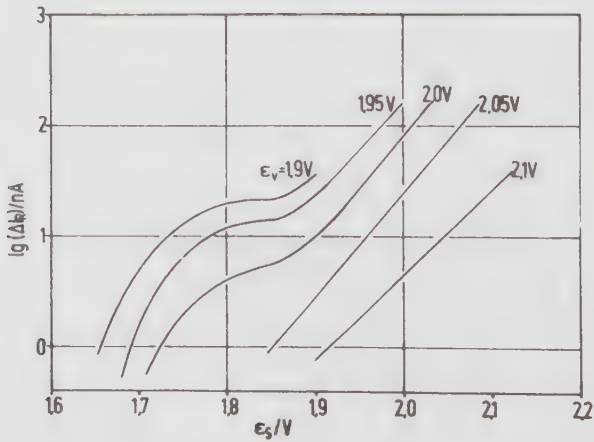


Abb.III-50b: Tafeldiagramm aus Abb.III-49b.

Die Tafeldiagramme (Abb.III-50) zeigen dementsprechend erst für $\epsilon_s > 1,8$ V lineare Bereiche. Die in diesem Potentialbereich ermittelten b-Faktoren steigen von $b = 90$ mV ($\epsilon_v = 1,9$ V) auf $b = 120$ mV ($\epsilon_v = 2,1$ V) bei der Vorpolarisation im Leitelektrolyten; bei der Vorpolarisation im Redoxelektrolyten steigt der Tafelfaktor von $b = 116$ mV auf $b = 131$ mV. Die Schichtdickenabhängigkeit der Co^{2+} -Oxidation ist in der Abb.III-51 dargestellt:

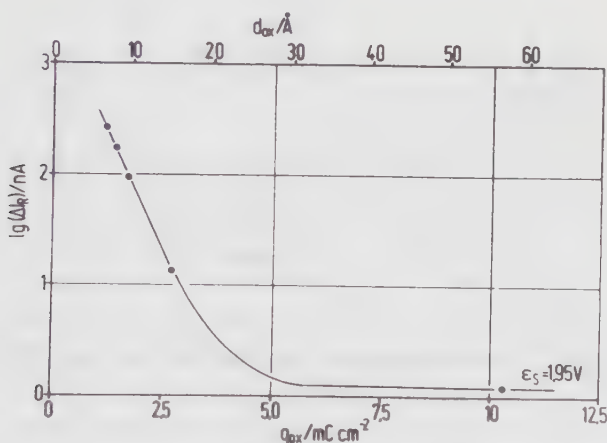


Abb.III-51a: Durchtrittsströmdichte der Co^{2+} -Oxidation in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke, aus Abb.III-50a.

Es ergibt sich qualitativ dasselbe Bild wie bei der Schichtdickenabhängigkeit der Ce^{3+} -Oxidation (Abb.III-46). Für die Höhe der Tunnelschwelle ergibt sich für $d_{ox} < 10 \text{ \AA}$ der Wert $\Delta E = 0,11$ eV, Aus der Abb.III-51b würde sogar nur $\Delta E = 0,06$ eV ergeben. Unter Verwendung der Werte des Eichdiagramms (Abb.III-6) ergibt sich für beide Meßreihen $\Delta E = 0,30$ eV. Die Fehlbestimmung der Oxidschichtdicke ist auf die hohe Redoxionenkonzentration zurückzuführen: Die Sauerstoffentwicklung ist durch die Anwesenheit der Kobaltionen so groß, daß bei der anschließenden Ladekurve,

noch merkliche Mengen Sauerstoff mit reduziert werden können. Auch die Reduktion von adsorbierten Co^{3+} -Ionen (vergl. die Angaben zur Katalyse der Sauerstoffentwicklung!) erscheint nicht ausgeschlossen.

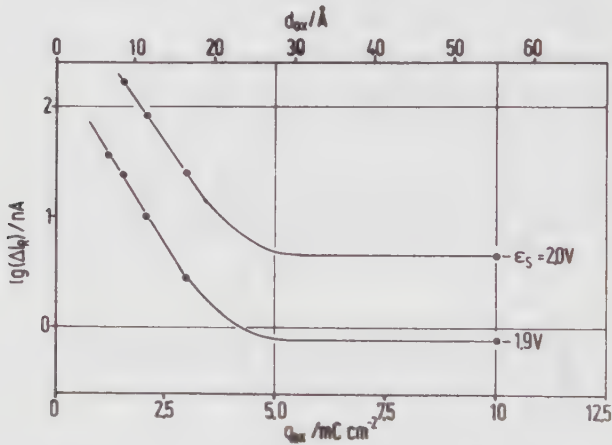


Abb. III-51b: Durchtrittsströmdichte der Co^{2+} -Oxidation in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke, aus Abb. III-50b.

3.3.3 Thallium-I-Oxidation

In einer 0,02n Tl^+ -Lösung beobachtet man an einer Gold-elektrode keinen Diffusionsgrenzstrom: Die Abb. III-52 zeigt, daß ausgehend von der oxidfren Elektrode der Strom mit steigendem Potential zunächst stark anwächst. Bei Überspannungen von $\eta = 200\text{ mV}$ bis $\eta = 350\text{ mV}$ (abhängig von der Potentialvorschubgeschwindigkeit und der Umdrehungsgeschwindigkeit) erreicht der Strom ein Maximum und fällt dann trotz weiter steigender Überspannung ab. Während des (hier nicht dargestellten) kathodischen Sweeps fällt der Strom monoton und ist wesentlich kleiner als während des anodischen Sweeps.

Dieses Verhalten wurde schon von James¹²⁹ beschrieben und auf die Ausbildung einer Oxidschicht zurückgeführt.

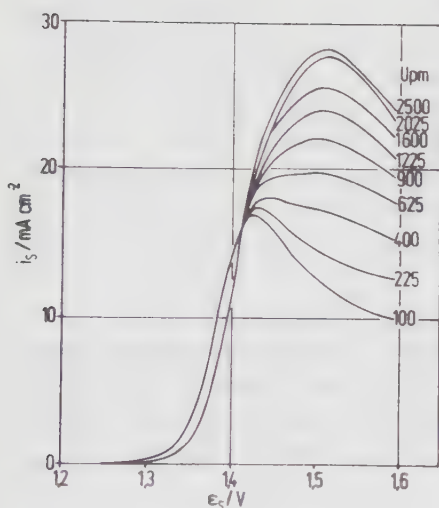


Abb.III-52:
Potentiodynamische Strom-
spannungskurven der Tl^+ -
Oxidation, ausgehend von
der blanken Elektrode.
($0,02n Tl^+$, $dc/dt = 0,1 V/s$)

Es liegt nahe, das Maximum mit der einsetzenden Oxidbildung zu deuten.

Der Einfluß der Tourenzahl äußert sich zum einen in einer Erhöhung der Überspannung mit steigender Tourenzahl im Anfangsbereich der Kurven, entsprechend einer Verschiebung der Maxima zu höheren Überspannungen, zum anderen in dem Anwachsen der Maxima mit der Tourenzahl. In diesem Bereich ist also der Einfluß der Diffusion zu berücksichtigen.

3.3.3.1 Der Einfluß der Konzentration

Die Thalliumionenkonzentration beeinflusst den Diffusionsgrenzstrom einerseits und die Gestalt der Stromspannungskurve andererseits in unterschiedlicher Weise, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden soll.

Die direkte Bestimmung des Diffusionsgrenzstroms ist nur für Konzentrationen $c_{(Tl^+)} < 10^{-3} \text{ Mol/l}$ möglich: Die Abb.III-53 zeigt die Stromspannungskurven für eine Auswahl an Konzentrationen. Dabei wurde vor der Zugabe des Redox-

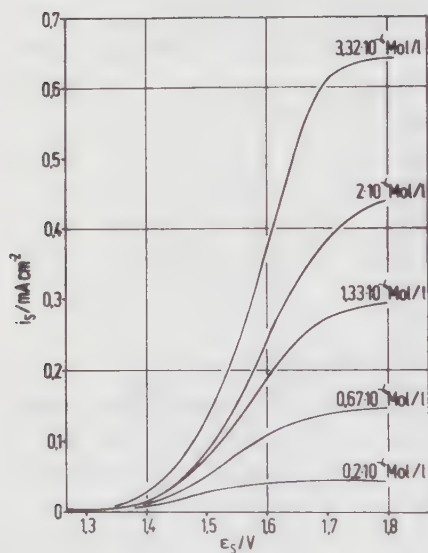


Abb.III-53:

Potentiodynamische Stromspannungskurven der Tl^+ -Oxidation für verschiedene Konzentrationen.

(1600 Upm, $q_{ox} = 0,96 \text{ mC/cm}^2$)

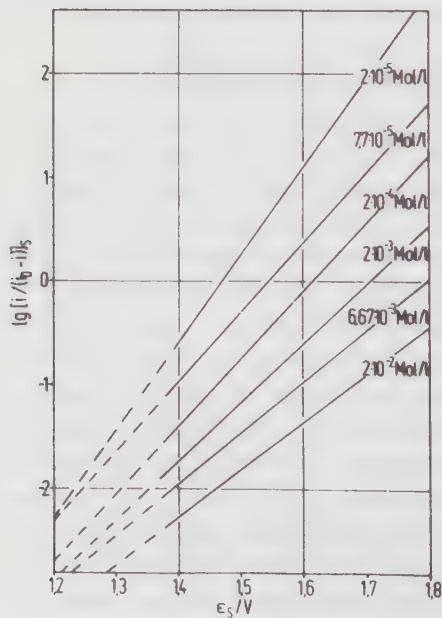


Abb.III-54:

Tafeldiagramme wie Abb. III-53, jedoch für einen weiteren Konzentrationsbereich.

elektrolyten jeweils eine Oxidschicht mit der Reduktionsladung $q_{\text{ox}} = 0,96 \text{ mC/cm}^2$ gebildet. Der Diffusionsgrenzstrom ist proportional zur Konzentration (Abb.III-25).

Im Tafeldiagramm (Abb.III-54) ist ein weiterer Konzentrationsbereich überstrichen:

Als Diffusionsgrenzstrom wurde bei $c_{(\text{Tl}^+)} > 10^{-3} \text{ Mol/l}$ der Wert gewählt, der eine Linearisierung des Tafeldiagramms bewirkte. In der Abb.III-25 sind diese Werte eingetragen.

Sie liegen auf der experimentell bestimmten Geraden.

Die Überprüfung der Levich-Gleichung bei $c_{(\text{Tl}^+)} = 6,67 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ (Abb.III-55 und III-56)

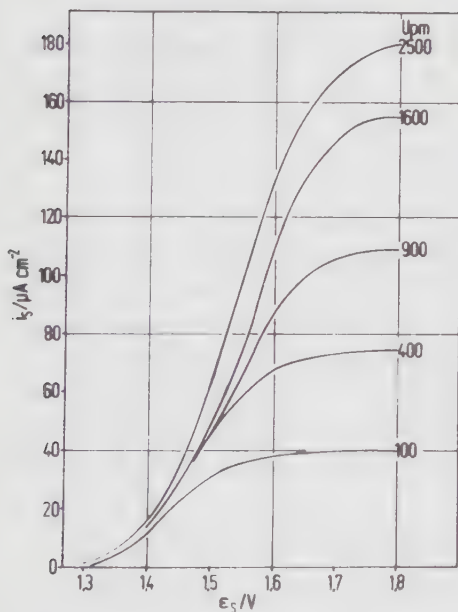


Abb.III-55:

Potentiodynamische Stromspannungskurven der Tl^+ -Oxidation für verschiedene Tourenzahlen.

$(6,67 \cdot 10^{-5} \text{ n Tl}^+, q_{\text{ox}} = 0,96 \text{ mC/cm}^2)$

ergab für die Diffusionskonstante $D_{(\text{Tl}^+)} = 1,88 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Während die diffusionskontrollierten Prozesse also den üblichen Ansätzen gehorchen, werden analog zur Pt-Elektrode für die kinetischen Parameter Besonderheiten beobachtet:

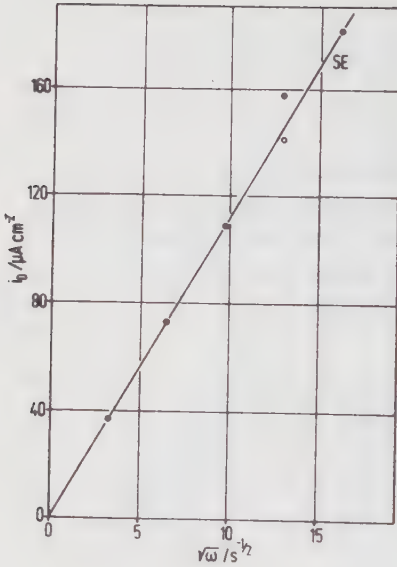


Abb. III-56:

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten $D_{(Tl^+)}$.

○ : Wert aus Abb. III-53

● : Werte aus Abb. III-55

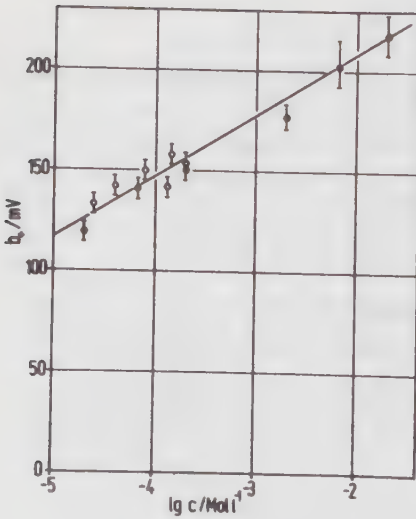


Abb. III-57:

Abhängigkeit des Tafelfaktors von der Konzentration.

● : aus Abb. III-54

○ : weitere Messungen

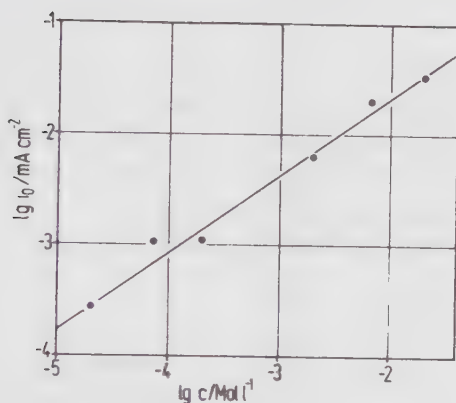


Abb. III-58: Austauschstromdichte der Tl^+ -Oxidation als Funktion der Konzentration, aus Abb. III-54.

Für den Fall $i_0/i_D = \text{const.}$, $b = \text{const.}$ sollten die Tafelgeraden für alle Konzentrationen gleich sein. Die Abb. III-57 zeigt aber, daß der b -Faktor linear mit $\lg c(\text{Tl}^+)$ ansteigt. Weiter entnimmt man dem Tafeldiagramm die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte. Sie wurde entsprechend Abb. III-26 formal durch Extrapolation auf das Gleichgewichtspotential für $c(\text{Tl}^+) = c(\text{Tl}^{3+})$ bestimmt.

Die Abb. III-58 zeigt, daß in etwa gilt: $i_0 = a \cdot c^{0,7}$

3.3.3.2 Potentiostatische Messungen

Unter Benutzung des Impulsprogramms nach Abb. III-7a wurden in 0,02n Tl^+ -Lösung für Vorpolarisationszeiten $1 \text{ s} \leq t_v \leq 300 \text{ s}$ stationäre Stromspannungskurven im Bereich $1,3 \text{ V} \leq e_v \leq 1,9 \text{ V}$ aufgenommen. Die Tourenzahl war 1600 Upm. Die q_{ox} -Werte unterschieden sich in diesem Bereich nicht wesentlich von den Werten des Eichdiagramms: Lediglich nach längeren Vorpolarisationszeiten lagen sie um 5%- 8% unter den entsprechenden Eichwerten.

Die Abb. III-59 zeigt die Stromspannungskurven. Sie sind den potentiodynamisch erhaltenen Kurven der Abb. III-52

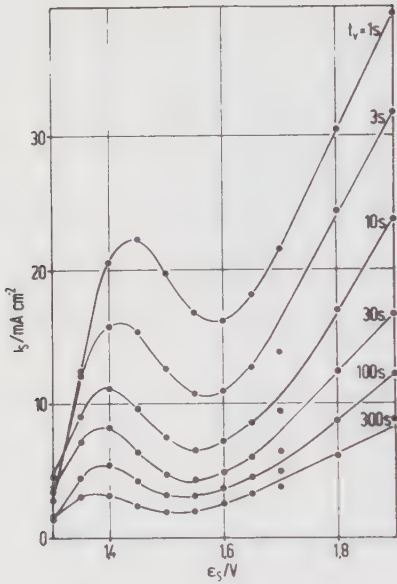


Abb.III-59:
Potentiostatische Strom-
spannungskurven der Tl^+ -
Oxidation für verschiedene
Wartezeiten.
($0,02\text{n Tl}^+$, 1600 Upm)

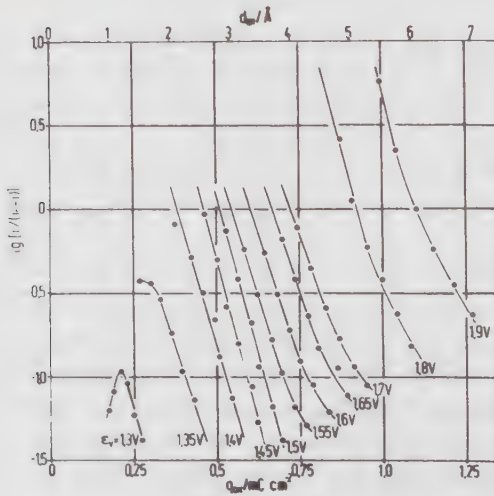


Abb.III-60: Durchtrittsströmdichten der Tl^+ -Oxidation als
Funktion der Oxidschichtdicke, aus Abb.III-59.

ähnlich, vor allem durch die Ausprägung des Maximums, dessen Höhe in Relation zu jeweiligen Stromspannungskurve in etwa erhalten bleibt.

Aus der Abb.III-60 wird die Höhe der Energieschwelle formal zu $\Delta E = 7 \text{ eV} - 9 \text{ eV}$ berechnet. Dieser Wert deutet, entsprechend den potentiostatischen Messungen an der Pt-Elektrode, darauf, daß das zeitliche Abklingen des Stroms nicht allein durch den Einfluß der Oxidschichtdicke auf die Tunnelwahrscheinlichkeit zu beschreiben ist.

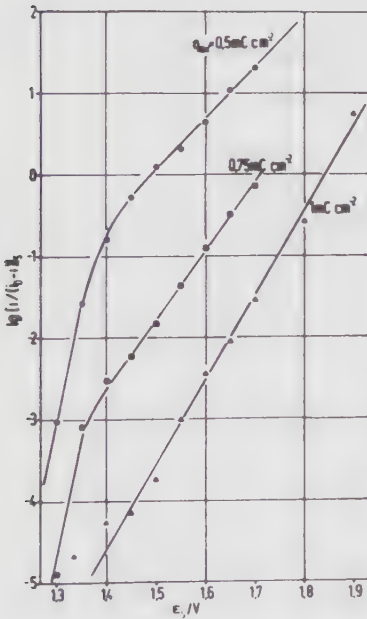


Abb.III-61:
Tafeldiagramm für verschiedene Schichtdicken,
aus Abb.III-60.

Das aus der Abb.III-60 erhaltene Tafeldiagramm ergibt im Bereich größerer Überspannungen b-Faktoren zwischen $b = 158 \text{ mV}$ ($q_{\text{ox}} = 0,5 \text{ mC/cm}^2$) bis $b = 97 \text{ mV}$ ($q_{\text{ox}} = 1,0 \text{ mC/cm}^2$); zur Konstruktion mußte jedoch beträchtlich über den durch Messungen belegten Teil der Abb.III-60 hinaus extrapoliert werden. Dennoch ist die Gestalt durchaus vergleichbar mit der des aus potentiodynamischen Messungen erhaltenen Diagramms.

3.3.3.3 Besonderheiten des Oxidwachstums in Anwesenheit von Thalliumionen

Im vorigen Abschnitt wurde schon auf den Einfluß der Thalliumionen auf die Oxidbildung hingewiesen. In der Abb.III-62 ist die Abhängigkeit der Oxidreduktionsladung vom Potential in 0,02n Tl^+ -Lösung durch Vergleich mit den entsprechenden Werten des Eichdiagramms dargestellt: Im Bereich $1,6 \text{ V} \leq \epsilon_v \leq 2,1 \text{ V}$ wurde die Elektrode für $t_v = 100 \text{ s}$ vorpolarisiert, die anschließend bestimmte Oxidmenge wurde gegen die unter gleichen Bedingungen im Leitelektrolyten erhaltene Oxidmenge aufgetragen. Man erkennt, daß das Oxidwachstum zunächst nur wenig, bei höheren Potentialen aber wesentlich behindert wird.

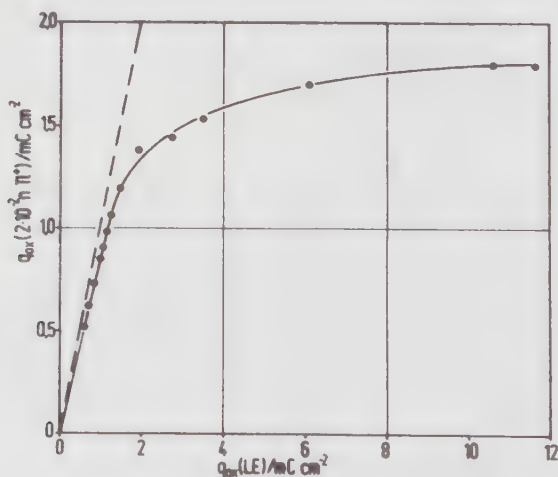


Abb.III-62: Vergleich der im Leitelektrolyten gebildeten Oxidmengen mit unter gleichen Bedingungen in 0,02n Tl^+ -Lösung gebildeten Oxidmengen. (1600 Upm)

Deutlicher erkennt man den Einfluß der Thalliumionen auf die Oxidbildung bei der Aufnahme potentiodynamischer Oxidreduktionskurven. Die Abb.III-63a zeigt entsprechende Kurven für $\epsilon_v = 2,0 \text{ V}$, Abb.III-63b für $\epsilon_v = 2,1 \text{ V}$. Die Vorpolarisationsdauer betrug $t_v = 100 \text{ s}$, die Vorschubgeschwindigkeit war $dc/dt = 100 \text{ mV/s}$, Startpunkt war $\epsilon = 1,5 \text{ V}$.

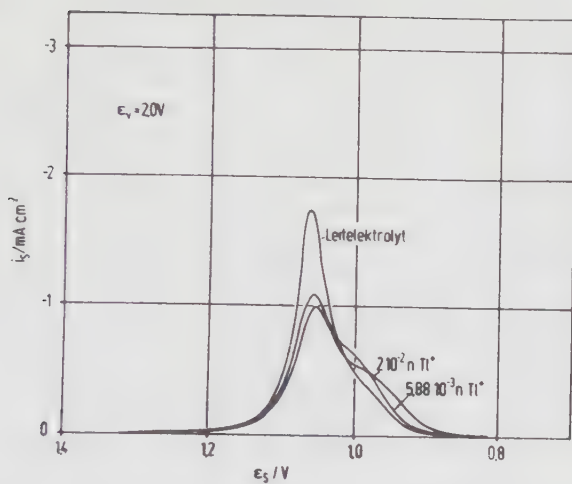


Abb.III-63a: Potentiodynamische Oxidreduktionskurven nach der Oxidbildung in verschiedenen konzentrierten Ti^+ -Lösungen. ($\epsilon_v = 2,0$ V, $t_v = 100$ s, $d\epsilon/dt \approx 100$ mV/s)

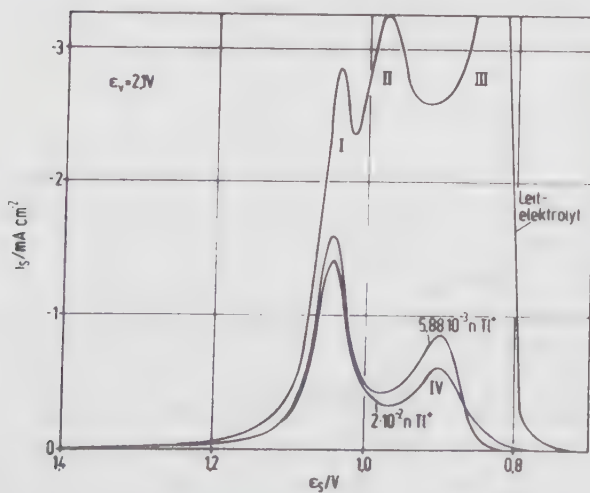


Abb.III-63b: Wie unter Abb.III-63a, jedoch $\epsilon_v = 2,1$ V.

Die Kurven sind um den Anteil des Gesamtstroms korrigiert, der auf die Reduktion der zuvor gebildeten Tl^{3+} -Ionen zurückzuführen ist.

Die Abb.III-63a zeigt eine Abnahme des Reduktionspeaks bei $\epsilon = 1,05$ V nach der Zugabe von Tl^+ -Ionen. Messungen im Bereich $6 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} \leq c_{(Tl^+)} \leq 2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ ergaben, daß das Peakmaximum etwa linear mit $\lg c_{(Tl^+)}$ fällt. Dafür wächst die Schulter im Bereich $\epsilon = 0,9 \text{ V} - \epsilon = 1,0 \text{ V}$, sodaß die Gesamtladung nur wenig geändert wird.

Die Abb.III-63b zeigt für den ersten Reduktionspeak das gleiche Verhalten. Der Hauptanteil des Oxids wird bei der Vorpolarisation im Leitelektrolyten nun jedoch durch die beiden Peaks II und III bei $\epsilon = 0,975 \text{ V}$ und bei $\epsilon = 0,83 \text{ V}$ repräsentiert. Diese Peaks sind schon in einer $6 \cdot 10^{-4} \text{ n } Tl^+$ -Lösung nicht mehr nachzuweisen. Der neu auftretende Peak IV bei $\epsilon = 0,9 \text{ V}$ ist vermutlich schon als Schulter im Peak III enthalten.

Offensichtlich verhindern die Thalliumionen die Bildung des von Lohrengel³⁰ beschriebenen Oxids $II \text{ Au(OH)}_3$. Das bedeutet, daß Thalliumionen, bei diesen Potentialen wohl Tl^{3+} -Ionen, in der Doppelschicht anwesend sein müssen. Ihr Nachweis gelingt jedoch nur indirekt anhand der Oxidreduktionskurven; es wird jedoch kein Tl_2O_3 gebildet, wie es an der Platinelektrode nachzuweisen war.

3.3.3.4 Potentiodynamische Messungen

Nach den im letzten Abschnitt beschriebenen Ergebnissen sind für die Tl^+ -Oxidation unterschiedliche Stromspannungskurven zu erwarten, wenn die Oxidschicht im Leitelektrolyten bzw. im Redoxelektrolyten gebildet wird.

Die Abb.III-64a zeigt die Stromspannungskurven, wenn im Leitelektrolyten vorpolarisiert wurde, Abb.III-64b zeigt die entsprechenden Messungen nach der Vorpolarisation im Redoxelektrolyten ($c_{(Tl^+)} = 0,02 \text{ Mol/l}$, $t_v = 100 \text{ s}$, 1600 Upm). Während die Kurven für niedrige Vorpolarisationspotentiale ähnlich sind, werden bei höheren Vorpolarisationspotentialen die Ströme an der im Redoxelektrolyten vorpolarisierten Elektrode deutlich größer.

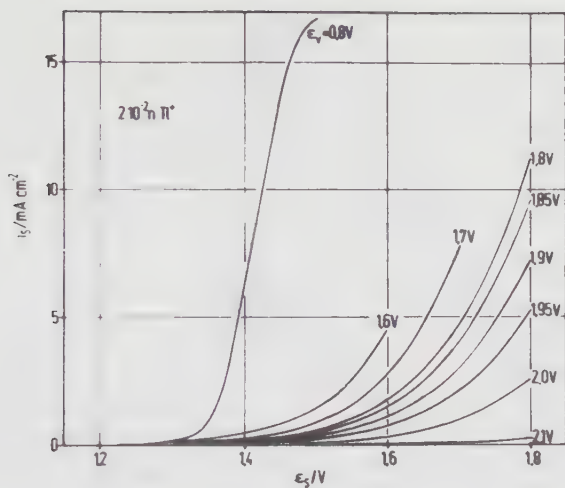


Abb.III-64a: Potentiodynamische Stromspannungskurven der Tl^+ -Oxidation für verschiedene Vorpolarisationspotentiale, Vorpolarisation im Leitelektrolyten. ($0,02n \text{ Tl}^+$, $t_v = 100 \text{ s}$, 1600 Upm)

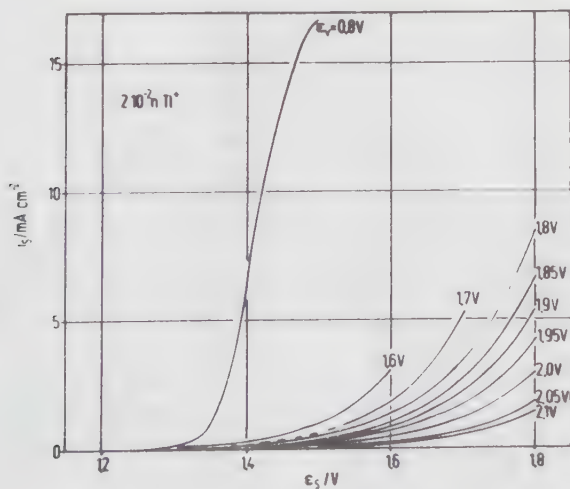


Abb.III-64b: wie unter Abb.III-64a, jedoch Vorpolarisation im Redoxelektrolyten.

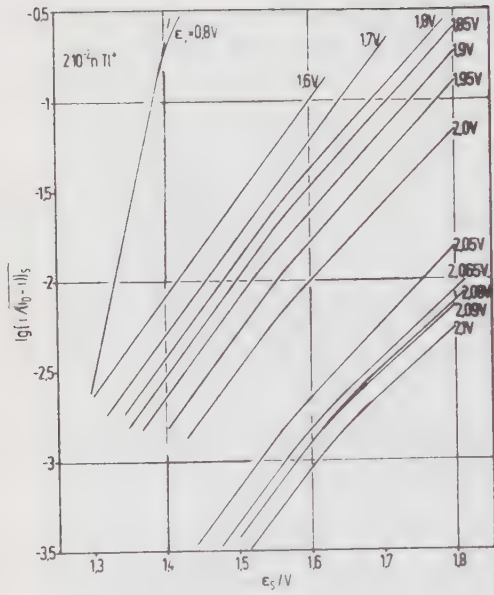


Abb.III-65a:
Tafeldiagramm aus
Abb.III-64a.

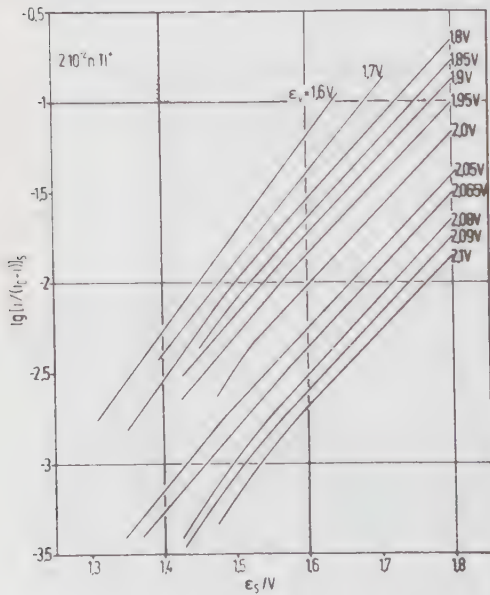


Abb.III-65b:
Tafeldiagramm aus
Abb.III-64b.

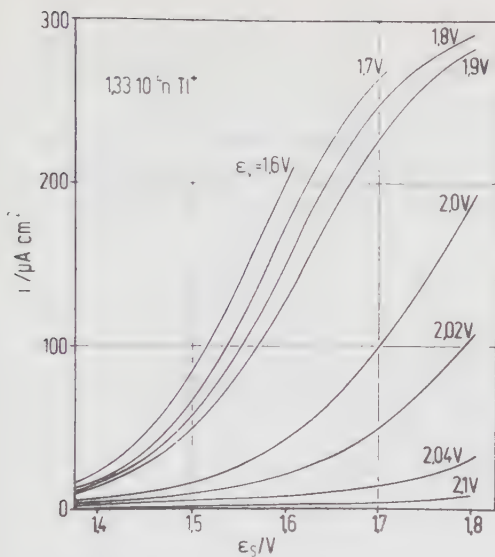


Abb.III-66:
wie unter Abb.III-64a,
jedoch in $1,33 \cdot 10^{-4} \text{ n Tl}^+$ -
Lösung.

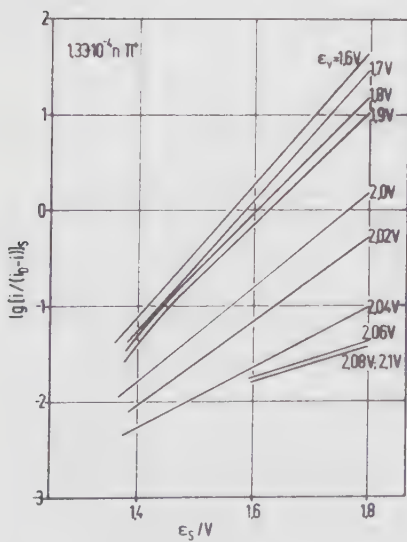


Abb.III-67:
Tafeldiagramm aus Abb.
III-66.

Die Tafeldiagramme (Abb.III-65) zeigen ein ähnliches Bild. Auch hier wird wie an der Platinelektrode ein Abknicken der Tafelgeraden bei kleinen Überspannungen beobachtet. Trägt man die Tafelfaktoren bei größeren Überspannungen gegen die Oxidschichtdicke auf, lassen sich die Werte aus beiden Meßreihen durch dieselbe Kurve darstellen (Abb.III-68).

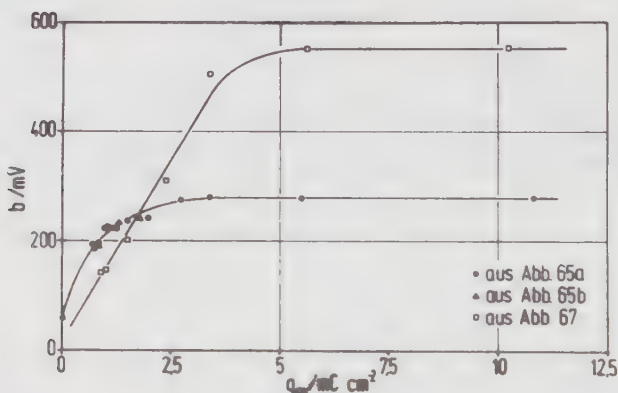


Abb.III-68: Tafelfaktoren der Tl^+ -Oxidation als Funktion der Oxidschichtdicke.

Für ein homogenes Oxid ließe sich durch diesen Anstieg der Übergang zu einer Halbleiterelektrode durch die Ausbildung einer Bandstruktur beschreiben. Die Konzentrationsabhängigkeit der Funktion $b = f(d_{ox})$ spricht allerdings gegen eine solche Interpretation, ebenso der Schichtdickenbereich $d_{ox} < 10 \text{ \AA}$, in dem die hauptsächliche Änderung des Tafelfaktors beobachtet wird.

Ein prinzipiell gleiches Verhalten wie in $0,02n \text{ Tl}^+$ -Lösung wird in einer $1,33 \cdot 10^{-4} n \text{ Tl}^+$ -Lösung nach der Vorpolarisation im Leitelektrolyten unter sonst gleichen Bedingungen beobachtet. Allerdings wird eine wesentlich höhere Abhängigkeit des Tafelfaktors von der Schichtdicke beobachtet (Abb.III-66, III-67).

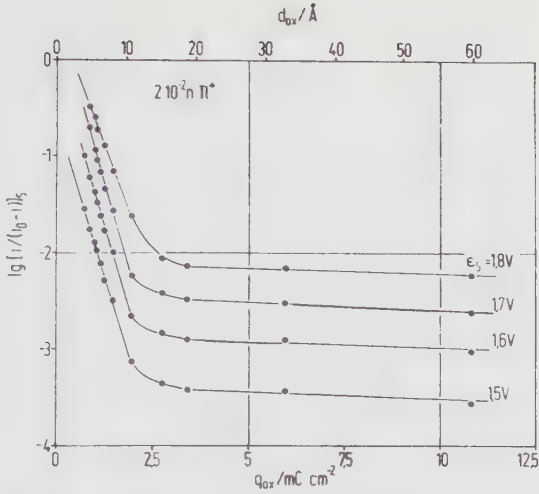


Abb.III-69a: Durchtrittsstromdichte der Thallium-I-Oxidation als Funktion der Oxidschichtdicke, aus Abb.III-65a.

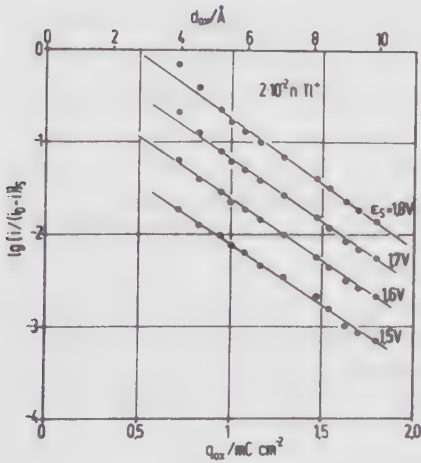


Abb.III-69b: wie unter Abb.III-69a, jedoch aus Abb.III-65b.

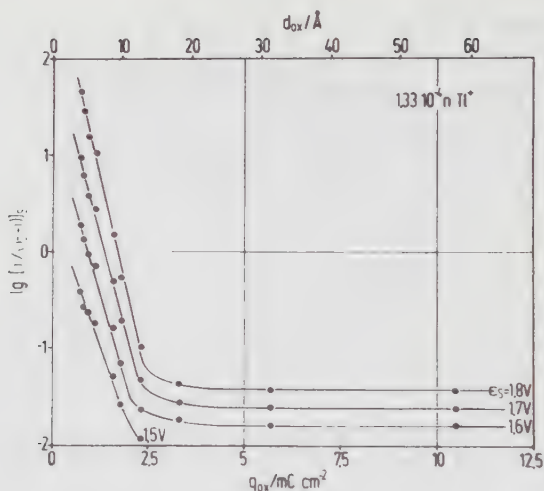


Abb.III-69c: wie unter Abb.III-69a, jedoch aus Abb.III-67.

Aus den Tafeldiagrammen läßt sich wieder die Schichtdickenabhängigkeit des Redoxprozesses entnehmen: Die Abb.III-69 zeigt die entsprechende Auswertung. Für $d_{ox} < 10 \text{ \AA}$ ergeben sich aus den einzelnen Meßreihen für die Höhe der effektiven Tunnelschwelle folgende Werte:

$$\Delta E = 0,25 \text{ eV} - 0,29 \text{ eV} \quad (\text{Abb.III-69a})$$

$$\Delta E = 0,27 \text{ eV} \quad (\text{Abb.III-69b})$$

$$\Delta E = 0,18 \text{ eV} - 0,41 \text{ eV} \quad (\text{Abb.III-69c})$$

Als Mittelwert läßt sich $\Delta E = 0,28 \text{ eV}$ ansetzen. Das Ergebnis läßt sich, vor allem aufgrund der Abb.III-69b, so interpretieren, daß die wirksame Tunnelschwelle allein durch das Oxid I gebildet wird.

Bei Schichtdicken $d_{ox} > 10 \text{ \AA}$ nimmt die Schichtdickenabhängigkeit des Elektronentransfers entsprechend den Messungen der Cer-III-Oxidation und der Kobalt-II-Oxidation rasch ab.

IV. Diskussion

=====

1. Zusammenfassung der Meßergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Versuchsergebnisse zusammengefaßt und die kinetischen Daten der einzelnen Redoxsysteme verglichen.

Die Tabelle IV-1 gibt eine Übersicht der Messungen an der Platinelektrode, Tabelle IV-2 gibt die entsprechenden Werte für die Goldelektrode wieder. Dabei bezieht sich der erste Wert einer Spalte auf die potentiostatischen Messungen, der zweite auf potentiodynamische Messungen.

Wegen der besonderen Bedeutung der Durchtrittsfaktoren für die Interpretation der Messungen wurden die Funktionen $\alpha = f(d_{Ox}, \epsilon)$ graphisch dargestellt (Abb.IV-1, IV-2).

Ebenso wurde versucht, den Bezug zu Literaturwerten herzustellen. Dazu wurden die Tafeldiagramme durch die Darstellung der jeweiligen Gegenreaktionen vervollständigt (Abb.IV-3 - IV-5). Für die Co^{3+} -Reduktion^{37,106} sowie für die Tl^{3+} -Reduktion an der Goldelektrode¹²⁸ wurden Literaturwerte benutzt. Die entsprechende Tafelgerade für die Tl^{3+} -Reduktion an der Platinelektrode wurde aus einer in dieser Arbeit nicht dargestellten Meßreihe erhalten (s. Kap. IV.1.3.5 !). Die Cer-IV-Reduktion unter definierten Oberflächenbedingungen ist an der Goldelektrode bislang nicht untersucht.

Experimentelle Variable	zur Bestimmung von	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ $E_0 = 1,44 \text{ V}$ pot.st., pot.dyn.	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ $E_0 = 1,82 \text{ V}$ pot.st., pot.dyn.	$\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$ $E_0 = 1,21 \text{ V}$ pot.st., pot.dyn.			
w	$D / 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $N_0 / \%$ $t_{1/2} / \text{s}$	4,22 - -	5,6 22,8 (1) -	1,4 (1) - 12,8 (1)	16,4 23,6 -	- - -	
$(e) d_{\text{ox}}$	b / mV $k_+ / 10^{-6} \text{ cms}^{-1}$	166 -	147 6100	124 0,9	124 0,2	185 50 - 2000	120 94 - 4000
E_V	$q_{\text{ox}} / \text{mCcm}^{-2}$	1,4 - 2,4	1,15 - 1,7	1,5 - 1,8	1,5 - 1,8	1,1 - 1,4	1,3 - 2,0
c	b / mV I_0	- -	- -	- -	- -	- -	130 - 170 $\propto \sqrt{c}$
$(d_{\text{ox}}) e$	$\Delta E / \text{eV}$	0,1	0	0	0	0,24 0,7	0,7

(1): aus galvanostatischen Messungen

Tab. IV-1: Zusammenfassung der wichtigsten Messergebnisse an der Platinelektrode.

Experimentelle Variable	zur Bestimmung von	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ $\epsilon_o = 1,44$ V pot.st., pot.dyn	Co ²⁺ /Co ³⁺ $\epsilon_o = 1,82$ V pot.st., pot.dyn	Tl ⁺ /Tl ³⁺ $\epsilon_o = 1,21$ V pot.st., pot.dyn.
w	$D / 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	-	-	18,8
	$N_o / \%$	-	-	-
	$t_{1/2} / \text{s}$	-	-	-
$(\epsilon)_{d_{ox}}$	b / mV	370	99	100 - 55 -
	$k_+ / 10^{-8} \text{ cms}^{-1}$	480	120	160 550
		1,4 -	-	- 3,6 - 400
ϵ_v		5000	15	
	$q_{ox} / \text{mCcm}^{-2}$	0,4 - 1,8	0,96 - 4,5	0,17 - 1,27
			1,2 - 10,3	0,7 - 10,8
c	b / mV	-	-	-
	i_o	-	-	-
				120 - 220 7 0 10,7
$(d_{ox})_\epsilon$	$\Delta E / \text{eV}$	0,21	0,26 - 0,37	0,30 (7-9)
				0,18 - 0,41

Tab. IV-2: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse an der Goldelektrode.

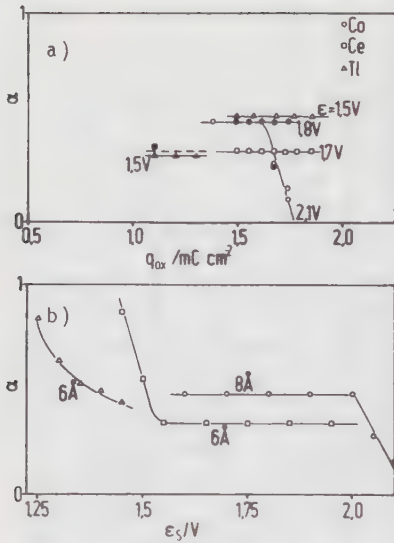


Abb. IV-1:

Durchtrittsfaktoren

a) als Funktion der

Schichtdicke, b) als

Funktion des Potentials,

Pt-Elektrode.

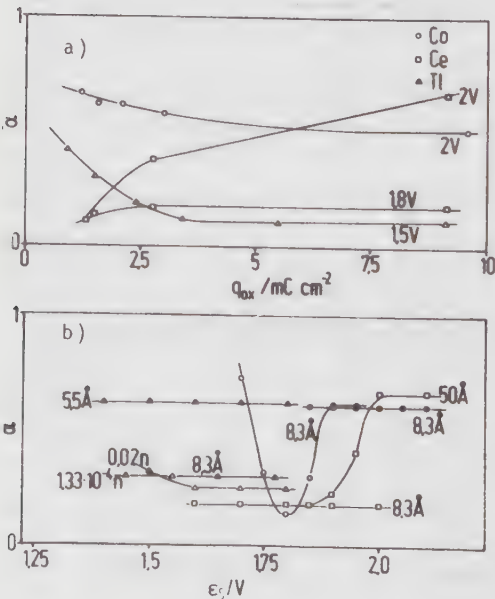


Abb. IV-2:

wie unter Abb. IV-1,

jedoch gemessen an der

Au-Elektrode.

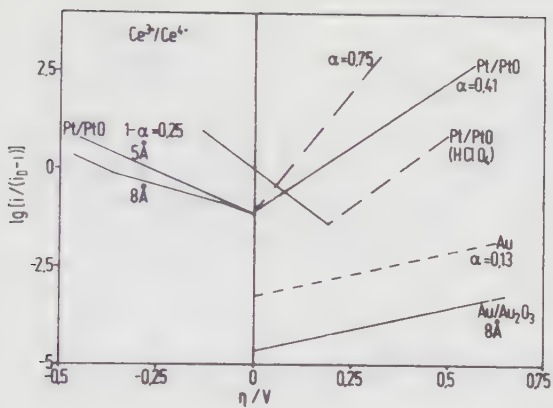


Abb.IV-3: Tafeldiagramm der $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Elektrode.

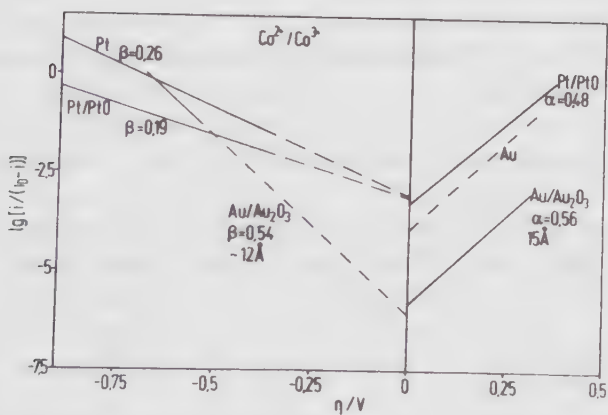


Abb.IV-4: Tafeldiagramm der $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Elektrode.

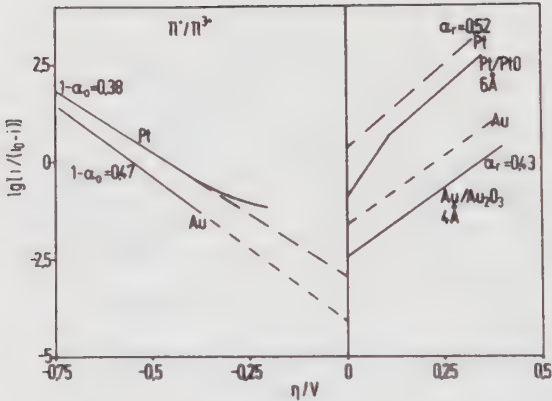


Abb.IV-5: Tafeldiagramm der Tl^+/Tl^{3+} -Elektrode.

2. Der Einfluß der verschiedenen Reaktionsparameter auf den Elektronentransfer

An einer oxidbedeckten Elektrode ist die Zahl der den Elektronentransfer beschreibenden Parameter über die drei klassischen (ϵ, T, c) hinaus erweitert:

$$i = f(d_{ox}, \epsilon, T, pH, \lambda, c, \text{Oxidstruktur}) \quad (IV-1)$$

Unter dem Begriff Oxidstruktur sollen alle Kenngrößen, die den Elektronentransfer beeinflussen, wie Bandabstand, Lage des Ferminiveaus, Dotierung usw., verstanden werden.

2.1 $i = f(d_{ox})$

In der Abb.IV-6 sind die verschiedenen Mechanismen für den Elektronentransfer an einer oxidbedeckten Elektrode dargestellt. Im Teil (a) sind die Verhältnisse für sehr dünne ($d_{ox} < 10 \text{ \AA}$) Oxidschichten, im Teil (b) für eine Schicht mit ausgebildeter Bandstruktur ($d_{ox} > 30 \text{ \AA}$) dargestellt.

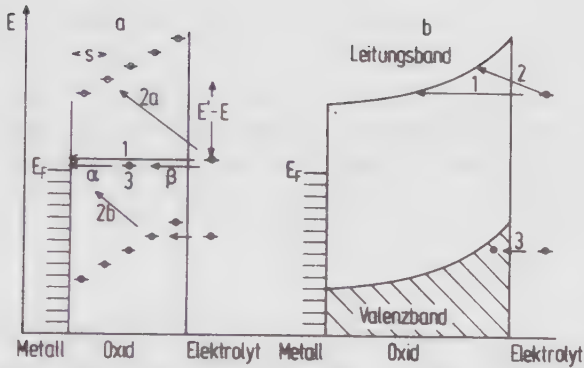


Abb.IV-6: Schematische Darstellung der verschiedenen Transfermechanismen an oxidbedeckten Elektroden.

a) $d_{ox} < 10 \text{ \AA}$, b) $d_{ox} > 30 \text{ \AA}$

Für dünne Oxidschichten besitzt der direkte elastische Tunnelprozeß (1) die größte Übergangswahrscheinlichkeit. Direkte inelastische Prozesse sind dagegen außerordentlich unwahrscheinlich, weil die Energiedifferenz innerhalb der Dauer des Elektronentransfers nicht durch Phononen umgesetzt werden kann. Der Einfluß der Schichtdicke auf den Stromfluß ist bei der üblichen Näherung der Energiebarriere als Trapezzschwelle gegeben durch:

$$\lg i \propto -d/d_0 \quad (I-5)$$

Inelastische Tunnelübergänge über Terme des Oxyds (2) ergeben nach Mott ¹⁶³:

$$\lg i \propto -s/d_0 - (E' - E)/RT \quad (IV-2)$$

Dabei bedeutet s den Abstand des Zwischenterms vom Metall, die Energiedifferenz $E' - E$ bezieht sich auf die Lage des Zwischenterms relativ zur Lage des Ausgangsterms.

Berücksichtigt man die Potentialabhängigkeit des Zwischenterms, so ergibt sich, solange der Elektronentransfer zum Fermi-Niveau des Metalls erfolgt:

$$\lg i \propto -s/d_o - (E' - E)/RT - F(\epsilon - \epsilon_{ox}) \cdot s/RT \cdot d_{ox} \quad (IV-3)$$

ϵ_{ox} entspricht dem Flachbandpotential ϵ_{FB} des Halbleiters. Da die Zahl der besetzten Terme im Elektrolyten mit $\exp(\alpha F \epsilon / RT)$ zunimmt, ergibt sich für den Tafelfaktor:

$$b = 2,3 \cdot RT/F \cdot \frac{1}{s/d_{ox} + \alpha} = \frac{2,3 \cdot RT}{\alpha \cdot F} \quad (IV-4)$$

Der scheinbare Durchtrittsfaktor $\alpha^\dagger$ sollte also größer als der an einer Metallelektrode gemessene sein. Mit den üblichen elektrochemischen Methoden ist der Nachweis der Beteiligung des indirekten inelastischen Tunnelprozesses allerdings kaum möglich.

Effektiver ist der Tunnelübergang (3) über Resonanzzustände im Oxid, wie Schmickler^{164,165} zeigte. Es gilt annähernd:

$$W = \frac{W_\alpha \cdot W_\beta}{W_\alpha + W_\beta} \quad (IV-5)$$

W_α bzw. W_β bezeichnen die Einzelwahrscheinlichkeiten des Tunnelprozesses vom bzw. zum Resonanzterm. Resonanzterme in der Mitte der Tunnelstrecke haben die größte Wirksamkeit.

Die Prozesse (2) und (3) sind dann zu beachten, wenn durch hohe Bandverbiegungen besetzte oder unbesetzte Terme in die Nähe des Fermi-niveaus gelangen.

So wurde die Sauerstoffentwicklung bei hohen Überspannungen durch Resonanztunneln gedeutet¹⁶⁶.

Bei genügend großem Bandabstand ist in einem Halbleiter beim Elektronentransfer das Leitungsband oder das Valenzband bevorzugt beteiligt. Der Leitungsbandmechanismus bedeutet nach Abb. IV-6b ein elastisches (1) oder inelastisches (2) Durchtunneln der Raumladungsrandschicht.

Detaillierte Rechnungen von Schultze und Stimming⁴³ zeigen, daß sich mit zunehmender Oxidschichtdicke das Maximum

der Stromverteilung $j(E)$ vom Ferminiveau des Metalls zur Leitungsbandkante verschiebt. (Untersucht wurde ein Leitungsbandmechanismus, das Redoxsystem $\{Fe(CN)_6\}^{4-}/\{Fe(CN)_6\}^{3-}$ am passiven Eisen.) Ähnliche Rechnungen wurden von Boddy et al. ¹⁶⁷ zur Deutung der Sauerstoffentwicklung an Kaliumtantalat-Elektroden durchgeführt.

Wenn die Oxidschichtdicke größer als die Dicke der Raumladungsrandschicht wird, verhält sich die Elektrode wie eine Halbleiterelektrode. Der bis dahin mit wachsender Oxidschichtdicke beobachtbare Abfall des Durchtrittsfaktors ist gegeben durch ^{168,169}:

$$\alpha = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1 + (d_{ox} \cdot D_H / d_H \cdot D_{ox})} \quad (IV-6)$$

Wenn die Valenzbandkante bei hohen Bandverbiegungen in die Nähe des Ferminiveaus gelangt, kann der Prozeß (3) wirksam werden. Da jetzt nicht die Zahl der Terme im Elektrolyten, sondern die der Löcher im Oxid N_p geschwindigkeitsbestimmend wird, ist wegen

$$N_p = N_{p(FB)} \cdot \exp\{(E - E_{FB})/kT\} = N_{p(FB)} \cdot \exp\{(\epsilon - \epsilon_{FB}) \cdot F/RT\} \quad (IV-7)$$

der Tafelfaktor $b = 60$ mV. Wenn das Oxid nicht die gesamte Spannungsänderung aufnimmt, ergibt sich:

$$\lg i \propto (\delta_{ox} + \alpha \cdot \delta_H) \cdot \epsilon F/RT \quad (IV-8)$$

Dabei ist die Potentialänderung gegeben durch:

$$\Delta \epsilon = \delta_{ox} \cdot \Delta \epsilon + \delta_H \cdot \Delta \epsilon \quad (IV-9)$$

Der Index H bezieht sich auf die Helmholtzschicht. Im Grenzfall $\delta_{ox} = 1$ ist der Tafelfaktor $b = 60$ mV, wie oben beschrieb. Für den Fall, das das Ferminiveau die Valenzbandkante erreicht, kann das Oxid keine weitere Spannungsänderung aufnehmen: Die hohe Konzentration der Löcher führt zur Entartung und die Elektrode verhält sich wie eine

Metallelektrode. Für den Fall $\alpha = 0,5$ erhält man dann wieder $b = 120 \text{ mV}$.

$$2.2 \quad i = f(\epsilon)$$

Dem Tafeldiagramm werden die beiden charakteristischen Größen α und i_0 entnommen. Für eine Metallelektrode ist $\alpha = 0,5$ (s. Kap. I !). Wenn aber die Überspannung nicht mehr vernachlässigbar gegen λ ist, geht α gegen Null. Dünne Oxidfilme senken die Stromspannungskurven im Tafeldiagramm parallel ab, wenn der direkte elastische Tunnelübergang dominiert. Der Tafelfaktor sollte also unbeeinflusst bleiben. Der Potentialeinfluß auf Redoxreaktionen an dicken Oxidschichten wurde schon beschrieben. Im folgenden soll nun versucht werden, diese Überlegungen durch experimentelle Daten zu belegen. Dazu wurden die Tafeldiagramme der Redoxsysteme $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, untersucht an verschiedenen Elektrodenmaterialien, nach den Angaben der verschiedenen Autoren zusammengestellt.

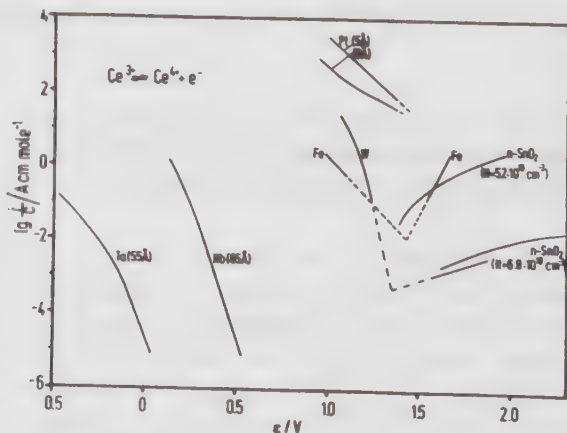


Abb. IV-7: Tafeldiagramm des Redoxsystems $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, verglichen für unterschiedliche Elektrodenmaterialien nach Angaben verschiedener Autoren.
Pt ³², W ⁸², Fe ⁸³, SnO₂ ^{85,86}, Nb ⁸⁹, Ta ⁸⁹

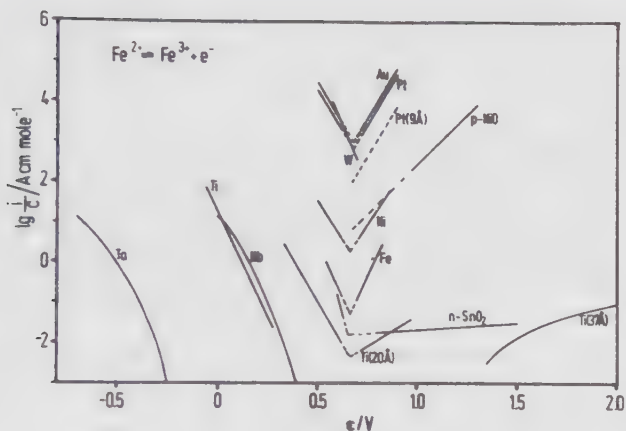


Abb.IV-8: wie unter Abb.IV-7, jedoch für das Redoxsystem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.
 Au¹⁷², Pt^{34,172}, W¹⁷³, Ni¹⁷⁵, Fe¹⁷⁵, Ti¹⁷⁵,
 Ti (37 Å)¹⁷⁶, Nb⁸⁹, Ta⁸⁹, SnO₂^{85,86}, NiO¹⁷⁴

Um die Diagramme vergleichen zu können, wurde i/c über ϵ aufgetragen (Abb.IV-7, IV-8).

In der Abb.IV-7 ist zu erkennen, daß die Austauschstromdichte beim Übergang von der passiven Platinelektrode mit $d_{\text{ox}} < 10 \text{ \AA}$ zur passiven Eiselektrode mit $d_{\text{ox}} = 20 \text{ \AA}$ um etwa vier Zehnerpotenzen sinkt. Reine Halbleiterelektroden zeigen noch weitaus kleinere Stromdichten i_0 . Der Vergleich der SnO₂-Elektroden unterschiedlicher Dotierung zeigt den Einfluß der Ladungsträgerkonzentration. Die Zunahme des kathodischen und die Abnahme des anodischen Durchtrittsfaktors ist dabei deutlich sichtbar.

Für die Passivschichten der "valve metals" Ta, Ti und Nb werden die Bandabstände so groß, daß ein anodischer Stromfluß unter Valenzbandbeteiligung ausgeschlossen ist. Hier zeigt sich vielmehr der kathodische Leitungsbandmechanismus mit Tafelfaktoren $b_- = 60 \text{ mV}$.

Ähnlich sieht das Diagramm für das Redoxsystem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

aus. Der Vergleich verschiedener Messungen, auch mit jeweils unterschiedlicher Präparation der Passivschicht, belegt das Modell eines kontinuierlichen Übergangs von der monomolekularen Sauerstoffbelegung zur oxidischen Halbleiterelektrode ⁴⁵.

An einer passiven Nb-Elektrode lassen sich die Tafeldiagramme unterschiedlicher Elektrodenreaktionen zur Deckung bringen, wenn man (wegen der unterschiedlichen Termdichten) die Potentialskala verschiebt. Auch die Stromspannungskurve eines Nb/Nb₂O₅/Hg-Sandwiches ist dann mit denen der Redoxsysteme in wässriger Lösung identisch ¹⁷⁷. Das beweist, daß für diese Passivschichten die Eigenschaften des Oxids, wie Dotierung, Bandverbiegung usw. allein für den Elektronentransfer ausschlaggebend sind.

2.3 $i = f(T)$

Wegen der Anfälligkeit der Elektrode gegen Temperaturschwankungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Stromspannungskurven nicht untersucht.

Die Aktivierungsenergie für einen Tunnelprozeß zum Fermi-niveau des Metalls sollte gegenüber der Aktivierungsenergie desselben Prozesses an Halbleiterelektroden deutlich kleiner sein: Die Erhöhung der Stromdichte ist die Folge der mit T zunehmenden Verbreiterung der Verteilungskurve $D(E)$, d.h. es gelangen mehr Terme auf die Höhe des Fermi-niveaus des Metalls.

Für die Halbleiterelektrode ist aber nicht die Solvensreorganisationsenergie λ , also der Abstand des Maximums der Verteilungsfunktion $D(E)$ vom Fermipotential, maßgeblich für die Aktivierungsenergie, sondern der Abstand zur Leitungsbandkante (im Fall des n-Halbleiters) bzw. der Abstand des Fermi-niveaus vom Valenzband (im Fall des p-Halbleiters).

Als Beispiel seien hier Untersuchungen der Redoxsysteme H_2/H^+ , J_2/J^- und Fe^{2+}/Fe^{3+} an RuO₂-Elektroden angeführt, die von Trasatti et al. veröffentlicht wurden ¹⁷⁸.

2.4 $i = f(\text{pH})$

Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit der hochgeladenen Kationen war eine sinnvolle Variation des pH-Werts nicht möglich.

Mit dem pH-Wert verschiebt sich das Flachbandpotential des Oxids mit -60 mV/pH . Es ist im Prinzip also möglich, über eine pH-Verschiebung Bedingungen in der Oxidschicht zu erzeugen, die hohen Überspannungen entsprechen würden. Unter Umständen ist z.B. der Wechsel vom Leitungsband zum Valenzbandmechanismus zu beobachten.

2.5 $i = f(\lambda)$

Die Solvensreorganisationsenergie beeinflusst nach der Marcus-Theorie die Austauschstromdichte. In der Abb.IV-9 sind die theoretischen **Stromspannungskurven** für verschiedene λ -Werte dargestellt.

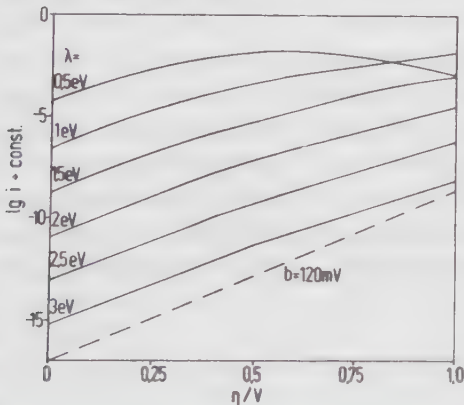


Abb.IV-9: Theoretische Stromspannungskurven, berechnet nach der Marcus-Theorie.

Das Absinken der Stromdichte bei hohen Potentialen signalisiert Überspannungen $\eta > \lambda$. Berücksichtigt man, daß der

Elektronentransfer unter diesen Bedingungen nicht mehr durch die Übergangswahrscheinlichkeit am Fermi-niveau des Metalls gegeben ist, resultiert eine Konstanz des Stroms bei hohen Überspannungen⁸. Bei üblichen λ -Werten $\lambda > 1$ eV sollte dieser Effekt für Redoxsysteme beobachtbar sein, bei denen $i_D > 10^8 \cdot i_0$ ist. So könnte z.B. an der Platin-Elektrode die Stufe in der Stromspannungskurve der Sauerstoffentwicklung bei Überspannungen $\eta = 1,3$ V¹⁷⁹ hier ihre Ursache haben. Der beobachtete Stromanstieg bei weiterer Potentialsteigerung ist auf die Beteiligung der Leitelektrolytanionen zurückzuführen. Allerdings liegt der beobachtete Grenzstrom in der ungefähren Größenordnung des Reaktionsgrenzstroms der OH_{ad}^- -Bildung, sodaß die Zuordnung des Effekts zunächst hypothetisch bleibt. Anhand der Abb.IV-6 läßt sich ferner zeigen, daß große λ -Werte in anodischer Richtung den Valenzband-, in kathodischer Richtung den Leitungsbandmechanismus begünstigen.

2.6 $i = f(c)$

Der Einfluß der Konzentration wurde nur bei der Tl^+ -Oxidation verfolgt.

Grundsätzlich ändert sich der Quotient i_0/c nur, wenn eine vor- oder nachgelagerte Reaktion in der Bruttoreaktion enthalten ist, dazu zählen auch Adsorptionsreaktionen. Im Rahmen dieser Arbeit stellen sie eine zusätzliche Komplikation dar, da zu den oben aufgeführten Reaktionsparametern noch die Beeinflussung der Doppelschicht durch die Reaktanden, hier aber besonders durch die Reaktionsprodukte kommt.

2.7 $i = f(\text{Oxidstruktur})$

Über die im Abschnitt 2.1 erwähnten Einflüsse hinaus ist vor allem der Einfluß der Dotierung der Oxidschichten zu erwähnen. Bei der elektrochemischen Erzeugung der Oxidschicht, bei der Ladungsträgerkonzentrationen von typischerweise 10^{20} cm^{-3} entstehen, ist sie allerdings erst bei dicken Schichten, die eine Bandstruktur ausbilden, von Bedeutung.

3. Vergleich der Modellansätze mit den Meßwerten

Es soll nun versucht werden, die Versuchsergebnisse anhand der angegebenen Reaktionsmechanismen zu deuten. Gleichzeitig sollen die im Rahmen der Versuchsauswertung getroffenen Annahmen diskutiert werden.

3.1 Messungen an der Platinelektrode

Die Effekte an der Platinelektrode lassen sich, soweit sie die Oxidschicht betreffen, an der Abb.IV-6a erläutern. Die Ergebnisse besonders an dieser Elektrode zeigen jedoch, daß der Elektronentransfer auch durch rein chemische Parameter bestimmt werden kann.

3.1.1 Cer-III-Oxidation

Die Schichtdickenunabhängigkeit der Reaktion läßt den Schluß zu, daß der Elektronentransfer durch die Oxidschicht nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Es wurde ferner darauf hingewiesen, daß der aus der Stromspannungskurve bestimmte Tafelfaktor $\alpha = 0,41$ von dem aus der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte erhaltenen Wert $\alpha = 0,75$ abweicht. Aus der Abb.IV-3 läßt sich abschätzen, daß mit diesem Durchtrittsfaktor bei $\epsilon = 1,70$ V der Diffusionsgrenzstrom erreicht ist. Der Vergleich mit Abb. III-8 ergibt, daß das nur bei niedrigen Tourenzahlen erfüllt ist. Bei hohen Tourenzahlen wird das Strommaximum (das identisch mit i_D ist) erst bei $\epsilon = 1,9$ V erreicht. Bei Tourenzahlen > 5000 Upm wird der Grenzstrom sogar drehzahlunabhängig. (Abb.III-11).

Andererseits ist auch der Tafelfaktor drehzahlabhängig: Die Abhängigkeit ist in der Abb.IV-10 dargestellt. Die Werte wurden der Abbildung III-8 und entsprechenden Messungen an der DRE entnommen.

Bei Potentialen $\epsilon < 1,6$ V nimmt der Tafelfaktor ab. Aus der Abb.III-16 ergibt sich für $\epsilon = 1,5$ V, also auch bei Anwesenheit von Ce^{4+} -Ionen außerhalb des Potentialbereichs, in dem der Einfluß der Gegenreaktion merklich ist, der Tafelfaktor $b = 81$ mV, entsprechend $\alpha = 0,75$.

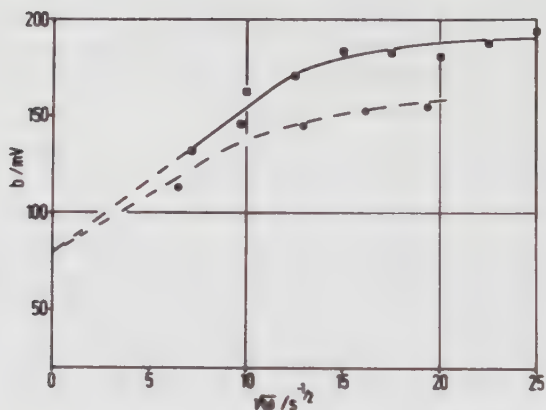


Abb. IV-10: Drehzahlabhängigkeit des Tafelfaktors der Ce^{3+} -Oxidation an der Platinelektrode.

■ : aus Messungen an der DRE

● : aus Messungen an der RSE

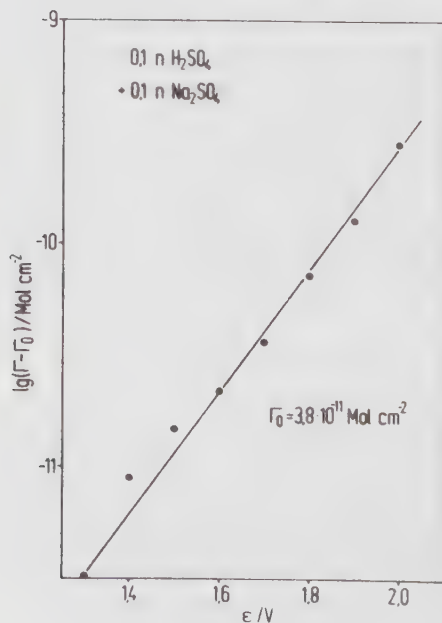


Abb. IV-11:

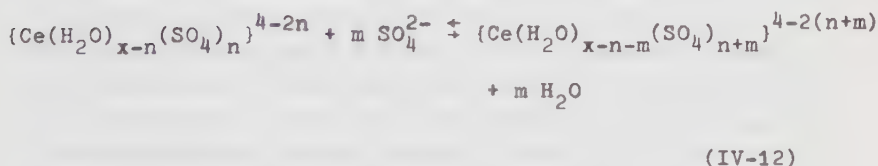
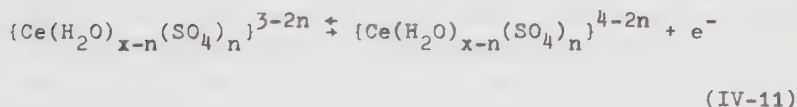
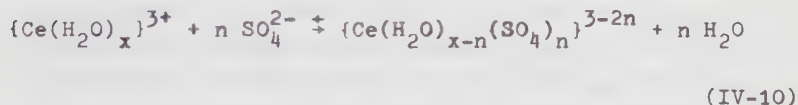
Sulfationenadsorption an der Pt-Elektrode als Funktion des Elektrodenpotentials.

Zur Deutung sind zwei Prozesse zu diskutieren:

- (1) Der Elektronentransfer erfordert zuvor einen zumindest partiellen Ligandenaustausch, er ist also reaktionsgehemmt.
- (2) Das Reaktionsprodukt wird an der Elektrodenoberfläche adsorbiert und blockiert sie teilweise. Diese Annahme wird durch radiochemische Messungen von Madi ^{180,181} gestützt.

zu (1):

Als Reaktionsfolge ist anzusetzen:



Der kathodische Ast zeigt, daß bei hohen Überspannungen gerade der Elektronentransfer durch die Doppelschicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Anodisch wird bei Überspannungen $\eta > 150 \text{ mV}$ die Bildung des Sulfatokomplexes geschwindigkeitsbestimmend. Da die Reaktion drehzahlunabhängig ist, wird verständlich, daß ihr Einfluß mit zunehmender Tourenzahl stärker wird: Die formal durch Extrapolation auf $\epsilon_0 = 1,44 \text{ V}$ bestimmte Austauschstromdichte nimmt ab und der Tafelfaktor nimmt zu, weil die Reaktionshemmung bei der Auftragung im Tafeldiagramm unberücksichtigt bleibt.

zu (2)

Wenn die gebildeten Cer-IV-Sulfatokomplexe analog zur Sulfat-

ionenadsorption (Abb.IV-11) mit steigender Überspannung zunehmend adsorbiert werden, wird der Elektronentransfer nach

$$i = k \cdot \{1 - \theta(\epsilon)\}^n \cdot \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \cdot \eta\right) \quad (\text{IV-13})$$

inhibiert. Der Fall $n = 1$ würde einen rein geometrischen Einfluß durch Blockierung der Oberfläche beschreiben, für den Fall eines Einflusses über die bloße Abdeckung hinaus ergibt sich $n \neq 1$.

Auch hier resultiert eine Zunahme des Tafelfaktors, für $\theta(\epsilon) = 1$ geht der Strom auf Null zurück. Aus der Abb.III-15 läßt sich grob abschätzen, daß das bei $\epsilon = 2,2$ V der Fall ist. Allerdings muß die Belegung der Oberfläche mit Cer-IV-Ionen den Elektronentransfer nicht notwendig völlig unterbinden.

Die Schichtdickenunabhängigkeit der Cer-III-Oxidation wird durch diese Überlegungen zunächst wenig berührt. Ohne einen direkten experimentellen Beleg soll folgende Hypothese vorgeschlagen werden:

Der Elektronentransfer geschieht über Zwischenzustände an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt, wobei der Elektronentransfer zum Zwischenterm (bzw. die Bildung des Zwischenzustands) geschwindigkeitsbestimmend ist. Diese Formulierung unterscheidet sich von der des Resonanztunnels dadurch, daß eine Bewegung der einzelnen Zentren während der Aufenthaltsdauer des Elektrons an dem jeweiligen Zentrum möglich ist. Der Elektronenübergang vom Ion zum Metall unterliegt also nicht dem Franck-Condon-Prinzip.

Diese Beschreibung ist im Prinzip äquivalent der Formulierung des Elektronentransfers als Prozeß via "bridge transition states" bzw. "virtual states", wie sie von Dogonadze, Ulstrup und Kharkats gegeben wurde^{182,183}.

Über die Natur des Zwischenterms sind nach den bisherigen Messungen dann folgende Aussagen möglich:

Der Vergleich mit der Sauerstoffelektrode zeigt, daß der Term durch ein adsorbiertes Ion in der Doppelschicht repräsentiert wird. Nur dann läßt sich die Schichtdickenunabhängigkeit dieser Reaktion in demselben Potentialbereich, in dem die Sauerstoffentwicklung extrem schichtdickenabhängig ist²³⁻²⁵, verstehen, weil der Elektronentransfer hier

ebenfalls von einem adsorbierten Ion aus erfolgt. Der Unterschied liegt in der Geschwindigkeit, mit der die Oberflächenterme nachgebildet werden, sodaß bei der Sauerstoffentwicklung der Einfluß des Tunnelprozesses durch die Oxidschicht voll wirksam wird.

Es ist nun anzunehmen, daß die Sulfationen direkt am PtO adsorbiert werden und nicht mehr in der äußeren Helmholtzschicht sitzen ^{130,131}. Der Ligandenaustausch an einem Cer-III-Ion unter Beteiligung eines adsorbierten Sulfations würde aber bedeuten, daß die Tunnelstrecke für das Elektron auf die Dicke der Oxidschicht begrenzt wird. Der Elektronentransfer wird folglich beschleunigt, offensichtlich so sehr, daß die Bildung des Sulfatokomplexes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Die oben angeführte Reaktionsfolge IV-10 - IV-12 läßt sich dann dahingehend spezifizieren, daß mit dem Ligandenaustausch eine Adsorption des Kations verbunden ist und daß der Elektronentransfer über ein adsorbiertes Sulfation als Brückenligand erfolgt.

Der Vergleich mit Messungen in HClO_4 ⁷⁸ zeigt, daß die ohnehin erst oberhalb $\epsilon = 1,7$ V mögliche Oxidation der $\{\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_x\}^{3+}$ -Ionen in dem der Messung zugänglichen Bereich um den Faktor 20 kleiner bleibt als in H_2SO_4 . Dabei wurde $\alpha + \beta = 1$ angesetzt: Es wird also vorausgesetzt, daß auch in anodischer Richtung der direkte elastische Tunnelprozeß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, anders gesagt, daß die Reaktion auch in anodischer Richtung schichtdickenabhängig ist.

Der experimentelle Beweis steht noch aus, vor allem, weil die Variation der Schichtdicke nur in eng begrenztem Rahmen möglich ist und weil die Hydrolyseempfindlichkeit des Cer-IV-Ions weitere Komplikationen schafft.

3.1.2 Kobalt-II-Oxidation

Der Vergleich der Abb. IV-3 mit Abb. IV-4 zeigt eine weitgehende Übereinstimmung der beiden Tafeldiagramme für die beiden Redoxsysteme $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ und $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ in H_2SO_4 als Leitelektrolyt. Der Vergleich der entsprechenden Daten in HClO_4

als Leitelektrolyt erscheint problematisch: Nach Borisova und Rotinyan ³⁷ liegen die Stromdichten der Co^{3+} -Reduktion an der blanken Pt-Elektrode um rund vier Zehnerpotenzen unter denen an der blanken Goldelektrode. Schließt man spezifische Wechselwirkungen mit der Elektrodenoberfläche aus, sollte jedoch die Platinelektrode aufgrund der höheren Termdichte im unvollständig besetzten 5d-Band die höheren Stromdichten zeigen.

Aus der Schichtdickenunabhängigkeit des Kobalt-II- Oxi- dationsstroms wird auch für diese Reaktion auf die Ausbildung von Zwischentermen an der Oxidoberfläche geschlossen. Mit dem geschätzten Wert für den Diffusionskoeffizienten $D(\text{Co}^{2+}) = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($D(\text{Co}^{2+}) = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in $5 \cdot 10^{-3} \text{ n CoCl}_2$ -Lösung aus Tracermessungen ¹⁸⁴, in H_2SO_4 ist der Wert etwa halb so groß ¹⁸⁵) ergeben sich für den Diffusionsgrenzstrom für die potentiodynamischen Messungen nach Abb.III-22 $I_D(\text{RE}) = 1 \text{ mA}$, für die potentiostatischen Messungen nach Abb.III-20 $I_D(\text{R2}) = 3 \text{ mA}$. Diese Werte sind um den Faktor 100 zu groß, um das Abknicken der Tafelgeraden bei hohen Überspannungen zu erklären (Abb.III-21, III-23). Vielmehr wird hier auch der Ligandenaustausch am Zentral- ion als vorgelagerte Reaktion geschwindigkeitsbestimmend.

3.1.3 Thallium-I-Oxidation

Die Thallium-I-Oxidation wird offensichtlich nicht allein durch die Bildung des PtO , sondern auch durch die Bildung des Tl_2O_3 beeinflußt. Dieser Effekt soll im folgenden Ab- schnitt näher betrachtet werden.

3.1.3.1 Thermodynamik der Tl_2O_3 -Bildung

Während nach Pourbaix ⁷⁰ die Sättigungskonzentration $c_s(\text{Tl}^{3+}) = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ ist, gibt Gmelins Handbuch einen Wert $c_s(\text{Tl}^{3+}) = 7 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ für in H_2SO_4 an ¹⁸⁶. Diese Dis- krepanz ließe sich mit einer starken Komplexierung des Tl^{3+} -Ions durch Sulfationen erklären. Tatsächlich aber werden die Beständigkeitskonstanten der Komplexe $\{\text{TlSO}_4\}^+$ und $\{\text{Tl}(\text{SO}_4)_2\}^-$ bei einer Ionenstärke $J = 3$ zu $\lg K = 1,95$ bzw. $\lg K' = 3,74$ angegeben ¹⁸⁷.

Weiter spricht die Unabhängigkeit des Normalpotentials der Tl^+/Tl^{3+} -Elektrode von der Art des Leitelektrolyten, (HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4), insbesondere aber auch von der Konzentration der Lösung an SO_4^{2-} -Ionen¹²⁵, für das Vorliegen von Aquokomplexen. Beide Ergebnisse lassen sich zusammenfügen, wenn man annimmt, daß die oben genannten Komplexe Ionenpaare darstellen, daß die Sulfationen also nicht der primären Solvathülle des Tl^{3+} -Ions angehören. Eine ausführliche Diskussion wird von Vetter und Thiemke¹²⁶ gegeben.

3.1.3.2 Struktur des Thalliumoxids

Zunächst muß festgestellt werden, daß die Formulierung " Tl_2O_3 " für das gebildete Thallium-III-Oxid, wie sie bisher in dieser Arbeit benutzt wurde, keine definitive Aussage über den Wassergehalt des Oxids beinhalten soll. Die ausgeprägte Drehzahlabhängigkeit der Tl_2O_3 -Bildung läßt jedoch auf eine hydrolytische Fällung vor der Elektrode und damit auf ein mehr oder minder hydratisiertes Oxid schließen.

Aus der direkten Bestimmung des PtO-Wachstums in Anwesenheit von Tl^+ -Ionen sowie aus dem in Abb. III-36 beschriebenen Versuch läßt sich ferner folgern, daß die gesamte Potentialänderung an der Elektrode im PtO abfällt. Das Tl_2O_3 ist also feldfrei, sofern ein stöchiometrisch einheitliches Oxid gebildet wird, in dem die chemischen Potentiale der beteiligten Ionen über die Schichtdicke konstant bleiben.

Da das Thalliumoxid den Elektronentransfer nicht behindert, muß im Fall einer porenfreien Deckschicht und unter der Voraussetzung eines n-leitenden Oxids das Valenzband in der Nähe des Fermi-niveaus im Metall liegen. Nur dann ist die Löcherkonzentration genügend groß, um den Elektronentransfer durch die PtO-Schicht zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu machen. In diesem Fall sollte der Tafelfaktor aber 60 mV betragen, im Gegensatz zu den Meßwerten.

Auch im Fall eines entarteten Thalliumoxids (Fermi-niveau an der Valenzbandkante) ergeben sich Widersprüche zu den experimentellen Werten: Der Aufnahme der Potentialänderung durch die Helmholtzschicht steht die ~~beobachtete~~ Bildungs-

kinetik des PtO , die dann potentialunabhängig sein müßte, entgegen. Auch die Änderung des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen im Tl_2O_3 sollte zu einer deutlich anderen Potentialabhängigkeit des PtO -Wachstums führen.

In einem p-leitenden Thalliumoxid (Fermi-niveau an der Leitungsbandkante des Tl_2O_3) kann der Elektronentransfer nur bei starker Bandverbiegung im Tl_2O_3 stattfinden, sofern elektronisches Gleichgewicht vorausgesetzt werden kann. Dann sollte der Elektronentransfer aber durch den Tunnelprozeß durch die Raumladungsrandschicht des Tl_2O_3 beeinflusst werden, ebenfalls im Widerspruch zu den Meßergebnissen.

Man sollte deshalb von einem lockeren, porösen und eventuell hydratisierten Thalliumoxid $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ausgehen, daß den Elektrolytzutritt zur PtO -Deckschicht ermöglicht.

3.1.3.3 Einfluß des Tl_2O_3 auf den Elektronentransfer

Die Bildung des Tl_2O_3 führt zu einer Beschleunigung der Tl^+ -Oxidation. Der Einfluß ist dabei so groß, daß die an sich zu erwartende Abnahme des Stroms aufgrund der steigenden Oxidschichtdicke PtO bei steigendem Vorpolarisationspotential überkompensiert wird (Abb. III-36). Wegen der mit der Bildung des Tl_2O_3 verbundenen Änderung der Doppelschichtstruktur ist es nicht möglich, diesen Effekt einem bestimmten Einfluß zuzuordnen, zumal das Tl_2O_3 auch die Aktivierungsenergie für den Elektronenaustausch drastisch herabsetzt¹⁶¹. Es ist nur schwierig abzuschätzen, wie sich dieser Effekt auf die Elektrodenreaktion bemerkbar macht.

Interessant sind in diesem Zusammenhang die Beobachtungen von Vetter und Thiemke¹²⁶, daß in 15n H_2SO_4 die Austauschstromdichte proportional zur Redoxionenkonzentration ist, während in 1n H_2SO_4 ebenfalls eine Proportionalität zu $\sqrt{c}$ beobachtet wurde (umgerechnet aus Abb. 8, Zitat 126). Die Deutung, das ζ -Potential sei erst bei so hohen Leitelektrolytkonzentrationen vernachlässigbar, ist sicherlich auf die Nichtbeachtung der Fällung von Tl_2O_3 bei niedrigen Leitelektrolytkonzentrationen zurückzuführen.

3.1.3.4 Einfluß des PtO auf den Elektronentransfer

Die Thalliumoxidbildung spielt bei der Aufnahme des Tafeldiagramms in $2 \cdot 10^{-4} \text{ n Tl}^+$ -Lösung offensichtlich keine Rolle mehr, sodaß das Schichtdickendiagramm (Abb.III-40) durch die Abhängigkeit des Durchtrittsstroms der Tl^+ -Oxidation von der Schichtdicke PtO geprägt wird. Das Diagramm läßt sich mit dem Modell des direkten elastischen Tunnelprozesses zwischen dem Tl^+ -Ion und der Elektrode deuten.

3.1.3.5 Tafelfaktor

Die Abb.IV-5 zeigt, daß bei der $\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$ -Elektrode zwei konsekutive Schritte ablaufen: Die Extrapolation der Tafelgeraden auf $\eta = 0$ führt für den kathodischen und für den anodischen Ast zu verschiedenen Austauschstromdichten. Die Durchtrittsfaktoren ergeben sich zu



Um die Probleme bei der Aufnahme der Stromspannungskurve der Tl^{3+} -Reduktion ¹²⁸, die sich aus der Bildung bzw. Auflösung von Tl_2O_3 sowie aus der Tl^+ -Adsorption und Tl^+ -Desorption ergeben, zu umgehen, wurden die Tl^{3+} -Ionen aus $0,02 \text{ n Tl}^+$ -Lösung galvanostatisch an der SE erzeugt. An der RE ließen sich Stromspannungskurven zwischen $\epsilon = 0,3 \text{ V}$ und $\epsilon = 1,0 \text{ V}$ aufnehmen. Dabei bleibt die Oberflächenkonzentration an Tl^+ -Ionen bis $\epsilon = 0,8 \text{ V}$ in etwa konstant ¹⁵⁸⁻¹⁶⁰. Das diffusionskorrigierte Tafeldiagramm zeigt in diesem Bereich keine Abhängigkeit vom SE-Strom, d.h. von der Tl^{3+} -Konzentration, kennzeichnend für eine durchtrittsgehemmte Reaktion.

Die an sich bei einem konsekutiven Elektronentransfer zu beobachtende Änderung des Tafelfaktors bei kleinen Überspannungen erscheint im Tafeldiagramm zwar angedeutet, sie wird aber durch die gleichzeitig stattfindende Desorption der Tl^+ -Ionen verfälscht. So ist weder im anodischen noch im kathodischen Ast des Tafeldiagramms ein Bereich mit $b < 60 \text{ mV}$ zu erkennen, wie es die Theorie fordert ¹⁹⁰.

3.2 Messungen an der Goldelektrode

Für die passive Goldelektrode sind in der Darstellung der Schichtdickenabhängigkeit des Redoxstroms zwei Bereiche zu unterscheiden: Für $d_{ox} < 10 \text{ \AA}$ fällt der Strom exponentiell mit wachsender Schichtdicke, für $d_{ox} > 10 \text{ \AA}$ ändert sich der Strom kaum noch mit der Schichtdicke.

Wegen der qualitativ guten Übereinstimmung aller drei untersuchten Systeme soll die Schichtdickenabhängigkeit vorweg diskutiert werden, bevor auf die einzelnen Redoxsysteme eingegangen wird.

3.2.1 Einfluß der Oxidschichtdicke auf den Redoxprozeß für $d_{ox} < 10 \text{ \AA}$

In diesem Bereich läßt sich der Elektronentransfer als direkter elastischer Tunnelprozeß analog zur Pt-Elektrode beschreiben. Für die Höhe der effektiven Tunnelschwelle ergibt sich $\Delta E = 0,3 \text{ eV}$.

Die Tatsache, daß auch die Cer-III-Oxidation und die Kobalt-II-Oxidation schichtdickenabhängig sind, erklärt sich zwanglos aus dem Vergleich mit den an der Platinelektrode erhaltenen Tafeldiagrammen: Die Stromdichten sind so klein, daß nicht der Elektronentransfer zum Zwischenterm, sondern der Tunnelprozeß durch das Oxid der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Darüberhinaus ist die Frage, ob an der Goldelektrode Zwischenterme in Gestalt adsorbierter Sulfationen gebildet werden, offen. Die Abb. III-43 z.B. spricht gegen die Annahme adsorbierter Cer-III-Sulfatokomplexe.

Nach Abschnitt 2.2 sollte im diskutierten Schichtdickenbereich der Tafelfaktor konstant bleiben. Die Tafeldiagramme zeigen, daß das zwar für die Cer-III-Oxidation und für die Kobalt-II-Oxidation annähernd der Fall ist. Der Tafelfaktor der Ce^{3+} -Oxidation ist mit $b = 400 \text{ mV}$ statt $b = 120 \text{ mV}$ aber bemerkenswert groß. Eine genaue Deutung kann hierzu nicht gegeben werden.

Der Tafelfaktor der Thallium-I-Oxidation ist auch für kleine Schichtdicken nicht konstant. Dabei ist es unerheblich,

ob die Tl^+ -Ionen bei der Schichtbildung anwesend sind oder nicht. Aufgrund der Beeinflussung auch der Oxidbildung durch die Thalliumionen ist anzunehmen, daß bei kleinen Schichtdicken die Schichtdickenabhängigkeit des Tafelfaktors auch durch Änderungen der Doppelschichtstruktur, etwa durch Adsorption von Tl^{3+} -Ionen, hervorgerufen wird. Gestützt wird diese Annahme durch den kleinen Tafelfaktor $b = 55 \text{ mV}$, der an der blanken Elektrode gemessen wird (Abb.III-65a), vergleiche hierzu auch die Diskussion der an der Platinelektrode gemessenen b -Faktoren!

3.2.2 Einfluß der Oxidschichtdicke auf den Redoxprozeß für $d_{ox} > 10 \text{ \AA}$

Für diese Schichtdicken wird der Einfluß der weiteren Schichtdickenzunahme auf den Elektronentransfer gering. Dafür ist die Ausbildung einer Bandstruktur im Oxid II verantwortlich: Die Zunahme der effektiven Tunnelschwelle ist nur durch den vergleichsweise geringen Zuwachs im Oxid I gegeben.

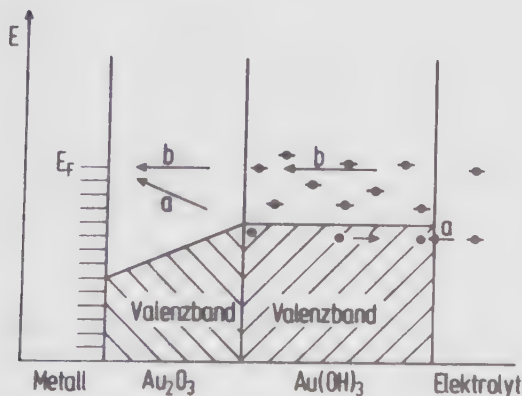


Abb.IV-12: Mechanismen des Elektronentransfers an der Gold-elektrode in Anwesenheit des Oxids II.

Die Verhältnisse sind in der Abb.IV-12 dargestellt. Der Elektronentransfer an der Phasengrenze Oxid I/Oxid II kann nur durch inelastische Tunnelprozesse aus dem Valenzband oder durch elastische Tunnelprozesse von Zwischentermen im Oxid II aus erfolgen, da der direkte Tunnelprozeß wegen der großen Distanz der Terme unmöglich ist. Der Ladungstransport durch das Oxid II erfolgt durch Löcherwanderung (Prozeß a) oder über Zwischenterme (Prozeß b). Die relative Lage der Valenzbänder zueinander wurde von Lohrengel diskutiert ^{30,65}.

Ein p-leitendes Oxid II wird wegen der dann notwendigen großen Bandverbiegung ausgeschlossen, da auch hier analog zur Pt/PtO/Tl₂O₃-Elektrode das Wachstum des Oxids I durch das Oxid II nicht beeinflußt wird ³⁰.

Bei der Annäherung des Ferminiveaus an die Valenzbandkante im Oxid II sollte der b-Faktor auf $b = 60 \text{ mV}$ fallen. Dieser Effekt wird bei der Ce³⁺-Oxidation beobachtet.

3.2.3 Cer-III-Oxidation

An dieser Stelle soll noch einmal auf die potentiostatischen Messungen eingegangen werden.

Die gute Übereinstimmung der Tafeldiagramme (Abb.III-42 und III-45) der potentiodynamischen und der potentiostatischen Messung soll nochmals betont werden: Bei der Auswertung wird der Einfluß der Schichtdicke auf den Elektronentransfer dadurch verfälscht, daß mit zunehmendem Alter des Oxids die Konzentration der Fehlstellen und damit die Leitfähigkeit des Oxids abnimmt. Die berechneten Tunnelschwellen werden bei potentiostatischen Messungen also eher zu groß gemessen. Offensichtlich kann im angewandten Meßbereich dieser Einfluß aber vernachlässigt werden.

Bei hohen Potentialen wird andererseits der Valenzbandmechanismus wirksam: Der beobachtete Schichtdickeneinfluß wird klein.

3.2.4 Kobalt-II-Oxidation

Grundlegende Voraussetzung der Auswertung war, daß die Korrosion des Goldoxids durch die Kobaltionen nicht beeinflußt wird. Die gute Übereinstimmung der Kurven nach der Vorpolarisation der Elektrode im Leitelektrolyten bzw. im Redoxelektrolyten spricht für die Berechtigung dieser Annahme.

Es bleibt dann zu klären, welcher Mechanismus die Gestalt des Tafeldiagramms prägt. Für $\epsilon_V > 2,0$ V sollte wegen der Bildung der $\text{Au}(\text{OH})_3$ -Schicht die Elektrode Halbleitercharakter annehmen: Bei Potentialen um $\epsilon = 2,1$ V dominiert der Valenzbandmechanismus, der Tafelfaktor sinkt also wieder auf 60 mV. Dieser Effekt wird nicht beobachtet. Offensichtlich reicht die Fehlstellendichte auf dem jeweiligen Energieniveau aus, um den Elektronentransfer durch das Oxid II auf der Höhe des Fermi-niveaus im Metall zu ermöglichen (Prozeß b in Abb. IV-13), während der zuvor diskutierte Weg (a) wegen der vergleichsweise kleinen Übergangswahrscheinlichkeit nicht in Erscheinung tritt. Der Unterschied zur Ce^{3+} -Oxidation liegt damit letztlich in der unterschiedlichen Termdichte im Elektrolyten, die für den jeweiligen Prozeß zur Verfügung steht:

Bei vergleichbaren Solvensreorganisationsenergien für beide Reaktionen ($\lambda = 1,25$ eV) ist die Termdichte der Cer-III-Ionen wesentlich größer, sodaß der Prozeß (a) wiederum das Tafeldiagramm prägt, da der Prozeß (b) nun mit der maximalen, durch die Dotierung vorgegebenen Geschwindigkeit $I_{(b)} \ll I_{(a)}$ abläuft.

Der Wert für die Termdichte wurde dabei für $T = 298$ K verglichen nach:

$$D_{\text{Red}}(E) = A \cdot \frac{1}{\sqrt{\lambda \cdot T}} \exp\left\{-\frac{(E_F - E + \lambda)^2}{4 \cdot k \cdot T \cdot \lambda}\right\} \quad (\text{IV-16})$$

Dabei bedeuten A eine Konstante und $E_F - E = e_0 \cdot n$. Es bleibt offen, ob die auftretende Schulter im Tafeldiagramm auf die eingangs diskutierte Differenzenbildung oder auf eine Änderung der Doppelschicht, etwa durch Sorptionsphänomene der Kobaltionen, zurückzuführen ist.

Die katalytische Wirkung der Kobaltionen auf die Sauerstoffentwicklung, die mit der Bildung des Oxids II verschwindet, würde für die zweite Annahme sprechen. Zur genaueren Deutung sind jedoch ausführlichere Messungen notwendig.

3.2.5 Thallium-I-Oxidation

Die Problematik der Tl^+/Tl^{3+} -Elektrode wurde schon ausführlich im Abschnitt 3.1.3 erörtert. Hier soll ein anderes Problem nochmals aufgegriffen werden: Der Einfluß der Thalliumionen auf die Oxidbildung.

Es wurde im Abschnitt 3.1.3.2 dargelegt, daß das Thalliumoxid wahrscheinlich hydrolytisch gebildet wird. Der Prozeß setzt dann ein, wenn aufgrund der angewandten Stromdichte das Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Berücksichtigt man noch, daß die Fällung durch die notwendige Keimbildung verzögert werden kann, sollte an der Goldelektrode wegen der kleineren Stromdichten kein Thalliumoxid gebildet werden, wie es auch der Beobachtung entspricht. Bei größeren pH-Werten wird dagegen sehr wohl eine Tl_2O_3 -Abscheidung auf unterliegendem Goldoxid beobachtet 191.

Dennoch wird die Bildung des Oxids II schon durch relativ kleine Tl^+ -Konzentrationen völlig unterbunden. Die wahrscheinlichste Erklärung ist, daß eine Monoschicht Tl^{3+} -Ionen in hydratisierter Form auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert ist und damit den Bildungsmechanismus des $Au(OH)_3$ außer Kraft setzt. Da die Bildung des Oxids I nicht merklich gestört wird, wird geschlossen, daß der Durchtritt von Au^{3+} -Ionen durch die Doppelschicht inhibiert wird.

V. Zusammenfassung

=====

An Platin- und Goldelektroden wurde der Einfluß der Passivschichtdicke auf verschiedene Elektronentransferreaktionen untersucht. Dazu wurden potentiostatische Einschaltmessungen und potentiodynamische Messungen durchgeführt.

Weiter wurden die Ergebnisse mit entsprechenden Untersuchungen an anderen, dickeren Passivschichten und an oxidischen Halbleiterelektroden verglichen.

Zur Abtrennung der gleichzeitig stattfindenden Sauerstoffentwicklung wurden Ring-Scheiben-Elektroden verwandt, wodurch gleichzeitig die Diffusionsüberspannung rechnerisch eliminiert werden konnte.

Es zeigte sich, daß bei der Cer-III-Oxidation wie bei der Kobalt-II-Oxidation der Elektronentransfer an der Platinelektrode durch die Oxidschichtdicke PtO nicht beeinflusst wird. Der Tunnelprozeß durch die Passivschicht ist also nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Vielmehr wird ein Brückenmechanismus, der zu einer Beschleunigung des Elektronentransfers führt, wirksam. Dabei ist die Übertragung des Elektrons auf den Zwischenterm, vermutet wird ein adsorbiertes Sulfation, geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtprozeß.

Die Thallium-I-Oxidation dagegen zeigt an der Platinelektrode eine ausgeprägte Schichtdickenabhängigkeit. Aus dem exponentiellen Abfall des Durchtrittsstroms mit steigender Schichtdicke und aus der Unabhängigkeit des Tafelfaktors von der Schichtdicke wird auf das Vorliegen eines direkten elastischen Tunnelprozesses geschlossen.

Die Untersuchungen wurden durch Adsorptionsreaktionen, bei höheren Tl^+ -Konzentrationen auch durch die Bildung von Thalliumoxid, verfälscht. Die Bildung von Thalliumoxid wird auch für die anormale Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte verantwortlich gemacht, im Gegensatz zu Vetter und Thiemke, die einen konzentrationsabhängigen Einfluß des ζ -Potentials vermuten.

An der Goldelektrode zeigen alle drei untersuchten Redoxreaktionen eine qualitativ ähnliche Schichtdickenabhängigkeit, sie entspricht der von Lohrengel beobachteten Schichtdicken-

abhängigkeit der Sauerstoffentwicklung. Zur Deutung wird angenommen, daß bei kleinen Schichtdicken $d_{\text{ox}} < 10 \text{ \AA}$ der direkte elastische Tunnelprozeß dominiert. Bei großen Schichtdicken $d_{\text{ox}} > 10 \text{ \AA}$ wird eine zweite Oxidspezies, $\text{Au}(\text{OH})_3$, gebildet. Die Elektrode nimmt für große Schichtdicken den Charakter einer Halbleiterelektrode an.

In diesem Bereich werden allerdings systemspezifische Abweichungen gefunden: Während die Sauerstoffentwicklung schichtdickenunabhängig wird oder sogar wieder mit steigender Schichtdicke wächst, nimmt die Stromdichte der drei untersuchten Redoxsysteme noch leicht mit der wachsenden Gesamtschichtdicke ab. An dem Beispiel der Tl^+ -Oxidation läßt sich veranschaulichen, daß dieser Effekt dem weiter wachsenden Oxid I zuzuschreiben ist, während die O_2 -Entwicklung durch das Oxid II katalysiert wird.

Der Ladungstransport durch das Oxid II kann über Zwischen-terme erfolgen (Kobalt-II-Oxidation) oder durch Löcherwanderung im Valenzband. Das Oxid I wird im ersten Fall elastisch, im zweiten Fall inelastisch durchtunnelt.

Die Deutung des Einflusses der Oxidschichtdicke wurde durch spezifische Wechselwirkungen der Ionen mit der Elektrode erschwert, sodaß z.B. auch die beobachteten Tafelfaktoren nicht in allen Fällen dem angenommenen Transfermechanismus entsprechen. Zumindest qualitativ geben die diskutierten Mechanismen jedoch die experimentell gefundenen Tendenzen richtig wieder.

Die ionenspezifischen Reaktionen machten sich in unterschiedlicher Weise bemerkbar:

So wurde die Bildung von $\text{Au}(\text{OH})_3$ durch Tl^+ -Konzentrationen $c(\text{Tl}^+) < 10^{-3} \text{ Mol/l}$ schon völlig unterbunden, während die Au_2O_3 -Bildung unbeeinflusst blieb. Offensichtlich wird der Durchtritt von Au^{3+} -Ionen durch die Doppelschicht durch adsorbierte Tl^{3+} -Ionen verhindert.

Andererseits katalysiert Tl_2O_3 , daß bei höheren Stromdichten an der Pt-Elektrode gebildet wird, die Tl^+ -Oxidation.

Die katalytische Wirkung des $\text{Au}(\text{OH})_3$ auf die Sauerstoffentwicklung wird durch adsorbierte Cer-IV-Ionen teilweise kompensiert, während Kobaltionen den Prozeß katalysieren, solange kein $\text{Au}(\text{OH})_3$ gebildet ist.

An exemplarischen Beispielen wurde somit nachgewiesen, daß die spezifischen Wechselwirkungen zwischen Redoxion und Passivschicht den Elektronentransfer über die Änderung des präexponentiellen Faktors mit wachsender Schichtdicke hinaus beeinflussen kann. So kann das Redoxsystem die Schichtbildung oder die Schichtkonstanz beeinflussen. Durch Anwendung hoher Stromdichten kann es zur Ausfällung von Hydrolyseprodukten vor der Elektrode kommen, ohne daß in der Lösung das Löslichkeitsprodukt erreicht wird. Ein in der Literatur schon mehrfach beschriebener Einfluß von adsorbierten Ionen auf den Elektronendurchtritt wurde in der speziellen Form der Adsorption des Reaktionsproduktes nachgewiesen. Schließlich wurden indirekte experimentelle Belege für einen heterogenen Elektronentransfer über Brückenliganden gefunden.

Die vielfältigen experimentellen Möglichkeiten der Beeinflussung des Elektronentransfers überschreiten oftmals den Rahmen der theoretischen Ansätze, sodaß es unmöglich war, alle beobachteten Meßergebnisse in einem geschlossenen Modell darzustellen. Es bleibt weiteren detaillierteren Messungen vorbehalten, diese offenen Probleme zu klären.

Literatur

=====

1. R.A.Marcus
J.chem.Phys. 43, 679 (1965)
2. R.A.Marcus
Electrochim.Acta 13, 995 (1968)
3. R.A.Marcus
Ann.Rev.phys.Chem. 15, 155 (1964)
4. R.A.Marcus in:
"Quantum Mechanical Aspects of Electrochemistry",
Proceedings of the I. Session of International Summer
School on Quantum Mechanical Aspects of Electrochemistry
Editor P.Kirkov, Skopje 1972
5. N.S.Hush
Trans.Farad.Soc. 57, 557 (1961)
6. W.Schmickler
Ber.Bunsenges.phys.Chem. 77, 991 (1973)
7. W.Schmickler und W.Vielstich
Electrochim.Acta 18, 883 (1973)
8. W.Schmickler
Electrochim.Acta 20, 137 (1975)
9. W.Schmickler
Electrochim.Acta 21, 161 (1976)
10. W.Schmickler
Electrochim.Acta 21, 777 (1976)
11. J.M.Hale in:
"Reactions of Molecules at Electrodes", vergl. Zitat 17!
12. R.W.Gurney
Proc.Roy.Soc., Ser. A 134, 137 (1931)
13. H.Gerischer
Z.phys.Chem. NF 26, 223 (1960)
14. H.Gerischer
Z.phys.Chem. NF 26, 325 (1960)
15. H.Gerischer
Z.phys.Chem. NF 27, 48 (1961)
16. V.G.Levich in:
"Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering
Vol.4, Interscience Publishers N.Y 1966

17. R.R.Dogonadze in
"Reactions of Molecules at Electrodes", S.135
Editor N.S.Hush, Wiley-Interscience London-N.Y. 1971
18. J.W.Schultze und K.J.Vetter in
"Quantum Mechanical Aspects of Electrochemistry"
vergl. Zitat 4!
19. J.G.Simmons
J.appl.Phys. 35, 2472 (1964)
20. J.W.Schultze und K.J.Vetter
Ber.Bunsenges.phys.Chem. 75, 470 (1971)
21. K.J.Vetter und J.W.Schultze
J.electroanal.Chem. 34, 131 (1972)
22. K.J.Vetter und J.W.Schultze
J.electroanal.Chem. 34, 141 (1972)
23. J.W.Schultze
Z.phys.Chem. NF 73, 29 (1970)
24. K.J.Vetter und J.W.Schultze
Ber.Bunsenges.phys.Chem. 77, 945 (1973)
25. J.W.Schultze und K.J.Vetter
Electrochim.Acta 18, 889 (1973)
26. Yu.M.Tyurin, G.N.Afon'shin, G.F.Volodin, V.E.Goncharuk
Elektrokhimiya 6, 1854 (1970)
27. A.Damjanovich und B. Jovanovich
J.electrochem.Soc. 123, 374 (1976)
28. J.W.Schultze und M.Haga
Z.phys.Chem. NF 104, 73 (1977)
29. D.Gilroy
J.electroanal.Chem. 83, 329 (1977)
30. M.M.Lohrengel
Dissertation FU Berlin 1977
31. M.M.Lohrengel
Diplomarbeit FU Berlin 1971
32. P.Kohl und J.W.Schultze
Ber.Bunsenges.phys.Chem. 77, 953 (1973)
33. R.A.Bonewitz und G.M.Schmid
J.electrochem.Soc. 117, 1367 (1970)
34. D.H.Angell und T.Dickinson
private Mitteilung

35. T.Dickinson, R.Greef und Lord Wynne-Jones
Electrochim.Acta 14, 467 (1969)
36. D.H.Angell und T.Dickinson
21. C.I.T.C.E.-Tagung Prag 1970, Extended Abstracts, S.111
37. L.M.Borisova und A.L.Rotinyan
Elektrikhimiya 3, 958 (1967)
38. E.I.Khrushcheva; L.N.Nekrasov, N.A.Shumilova,
M.R.Tarasevich
Elektrokhimiya 3, 831 (1967)
39. V.I.Luk'yanycheva, A.V.Yuzhanina, B.I.Lentsner,
L.L.Knots, N.A.Shumilova, V.S.Bagotskii
Elektrokhimiya 7, 1287 (1971)
40. L.N.Nekrasov und E.I.Khrushcheva
Elektrokhimiya 3, 166 (1967)
41. L.Möller
Elektrokhimiya 4, 199 (1968)
42. M.R.Tarasevich und V.A.Bogdanovskaya
Elektrokhimiya 7, 1072 (1971)
43. J.W.Schultze und U.Stimming
Z.phys.Chem. NF 98, 285 (1975)
44. A.M.T.Olmedo, R.Pereiro und D.Schifffrin
J.electroanal.Chem. 74, 19 (1976)
45. J.W.Schultze, P.Kohl, M.M.Lohrengel, U.Stimming
25.ISE-Tagung, Brighton 1974, Vortrag
46. U.Stimming und J.W.Schultze
Ber.Bunsenges.phys.Chem. 80, 1297 (1976)
47. R.K.Sen, E.Yeager und W.E.O'Grady
Ann.Rev.phys.Chem. 26, 287 (1975)
48. J.C.Slater
Phys.Rev. 36, 57 (1930)
49. E.Yeager
Surf.Sci. 46, 1 (1974)
50. S.H.Kim, W.K.Paik und J.O'M.Bockris
Surf.Sci. 33, 617 (1972)
51. R.Parsons und W.H.M.Visscher
J.electroanal.Chem. 36, 329 (1972)
52. K.Nägele und W.Plieth
Surf.Sci. 50, 64 (1975)

53. V.I.Veselovsky
Electrochim.Acta 17, 2095 (1972)
54. L.A.Khanova, E.V.Kasatkin und V.I.Veselovsky
Elektrokhimiya 8, 451 (1972)
55. Yu.Ya.Vinnikov, V.A.Shepelin und V.I.Veselovsky
Elektrokhimiya 9, 552 (1973)
56. Yu.Ya.Vinnikov, V.A.Shepelin und V.I.Veselovsky
Elektrokhimiya 9, 649 (1973)
57. Yu.Ya.Vinnikov, V.A.Shepelin und V.I.Veselovsky
Elektrokhimiya 9, 1557 (1973)
58. M.D.Gol'dshtein, T.S.Zalkind und V.I.Veselovsky
Elektrokhimiya 8, 606 (1972)
59. Yu.Ya.Vinnikov, V.A.Shepelin, V.I.Veselovsky
Elektrokhimiya 8, 1229 (1972)
60. Yu.Ya.Vinnikov, V.A.Shepelin und V.I.Veselovsky
Elektrokhimiya 8, 1384 (1972)
61. M.D.Gol'dshtein, T.S.Zalkind und V.I.Veselovsky
Elektrokhimiya 9, 699 (1973)
62. Yu.Ya.Vinnikov, V.A.Shepelin und V.I.Veselovsky
Elektrokhimiya 10, 650 (1974)
63. M.M.Lohrengel und J.W.Schultze
Electrochim.Acta 21, 957 (1976)
64. J.W.Schultze und M.M.Lohrengel
Ber.Bunsenges.phys.Chem. 80, 552 (1976)
65. M.M.Lohrengel und J.W.Schultze
27. ISE-Tagung Zürich 1976, Vortrag
66. W.M.Latimer
"The Oxidation State of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions", N.Y. 1938, S.193
67. R.Lorenz und P.E.Spielmann
Z.Elektrochem. 15, 293 (1909)
68. G.Grube
Z.Elektrochem. 16, 621 (1910)
69. W.M.Latimer
"Oxidation Potentials", Prentice Hall, N.J. (1952)
70. M.Pourbaix
"Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions"
Pergamon, N.Y. 1966

71. National Bureau of Standards
Technical note 270-4 (1969)
72. R.Thacker und J.P.Hoare
Electrochem.Techn. 2, 61 (1964)
73. G.Biedermann und L.Newm
Arkiv Kemi 22, 303 (1964)
74. F.R.Duke und F.R.Parchen
J.Am.chem.Soc. 78, 1540 (1956)
75. T.J.Hardwick und E.Robertson
Can.J.Chem. 29, 818 (1951)
76. E.L.King und M.L.Pandwar
J.Am.chem.Soc. 74, 1966 (1952)
77. T.J.Hardwick und E.Robertson
Can.J.Chem. 29, 828 (1951)
78. H.Greef und H.Aulich
J.electroanal.Chem. 18, 295 (1968)
79. P.G.Desideri
J.electroanal.Chem. 2, 39 (1961)
80. J.W.Gryder und J.W.Dodson
J.Am.chem.Soc. 73, 2890 (1951)
81. K.J.Vetter
Z.phys.Chem. 196, 360 (1951)
82. V.V.Emel'Yanenko und A.M.Skundin
Elektrokhimiya 11, 1335
83. U.F.Franck und K.G.Weil
Z.Elektrochem. 56, 814 (1952)
84. F.Beck und H.Gerischer
Z.Elektrochem. 63, 943 (1959)
85. F.Möllers und R.Memming
Ber.Bunsenges.phys.Chem. 76, 469 (1972)
86. R.Memming und F.Möllers
Ber.Bunsenges.phys.Chem. 76, 475 (1972)
87. R.Memming und G.Schwandt
Electrochim.Acta 13, 1299 (1968)
88. M.Gleria und R.Memming
J.electroanal.Chem. 65, 163 (1975)
89. D.A.Vermilyea
J.appl.Phys. 36, 3663 (1965)

90. K.Heusler
Electrochim.Acta 20, 237 (1975)
91. K.Heusler und K.S.Yun
Electrochim.Acta 22, 977 (1977)
92. H.Yoneyama, S.Tanabe und H.Tamura
J.appl.Electrochem. 2, 37 (1972)
93. H.Yoneyama und H.Tamura
Bull.chem.Soc.Jap. 43, 350 (1970)
94. H.Yoneyama, S.Hamamatsu und H.Tamura
Bull.chem.Soc.Jap. 43, 3639 (1970)
95. H.Yoneyama und H.Tamura
Bull.chem.Soc.Jap. 43, 1603 (1970)
96. F.Lohmann und W.Mehl
Ber.Bunsenges.phys.Chem. 71, 493 (1967)
97. W.Mehl und F.Lohmann
Electrochim.Acta 13, 1459 (1968)
98. A.V.Kiss und E.Major
Z.phys.Chem. 189, 364 (1941)
99. M.C.Day jr. und J.Selbin
"Theoretical Inorganic Chemistry"
Reinhold Publ. Corp., N.Y.1962, S.320
100. R.C.Cantelo und E.C.Payne
J.phys.Chem. 36, 1045 (1932)
101. S.Jahn
Z.anorg.Chem. 60, 292 (1908)
102. A.B.Lamb und A.T.Larson
J.Am.chem.Soc. 42, 2024 (1920)
103. L.M.Borisova und A.L.Rotinyan
Elektrokhimiya 3, 1163 (1967)
104. C.K.Jørgensen
"Modern Aspects of Ligand Field Theory"
North-Holland Publ. Company, Amsterdam 1971, S.389
105. A.A.Noyes und T.J.Deahl
J.Am.chem.Soc. 59, 1337 (1937)
106. L.Müller
Electrochim.Acta 12, 557 (1967)

107. L.Müller
J.electroanal.Chem. 16, 531 (1968)
108. H.Bartelt und S.Landazury
J.electroanal.Chem. 22, 105 (1969)
109. H.Bartelt und H.Skilandat
J.electroanal.Chem. 23, 407 (1969)
110. H.Bartelt
Z.phys.Chem. 245, 330 (1970)
111. H.Bartelt und H.Skilandat
J.electroanal.Chem. 24, 207 (1970)
112. H.Bartelt
J.electroanal.Chem. 25, 79 (1970)
113. H.Bartelt
J.electroanal.Chem. 27, 447 (1970)
114. H.Bartelt und M.Prügel
J.electroanal.Chem. 29, 293 (1971)
115. H.Bartelt und M.Prügel
J.electroanal.Chem. 32, 309 (1971)
116. H.Bartelt
Electrochim.Acta 16, 307 (1971)
117. H.Bartelt
Electrochim.Acta 16, 629 (1971)
118. H.Bartelt und M.Prügel
Electrochim.Acta 16, 1815 (1971)
119. H.Bartelt, R.Landsberg und M.Prügel
Coll.Cze.Chem.Comm. 36, 1898 (1971)
120. O.R.Brown und S.A.Thornton
Farad.Trans. I 69, 1568 (1973)
121. O.R.Brown und S.A.Thornton
Farad.Trans. I 70, 14 (1974)
122. C.Drucker
Z.phys.Chem. 96, 381 (1920)
123. C.Drucker
Z.Elektrochem. 28, 463 (1922)
124. J.Meyer und H.Wilk
Z.anorg.Chem. 132, 245 (1924)
125. A.J.Bard
"Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements"
Marcel Dekker Inc., N.Y. 1976, Vol.VI

126. K.J.Vetter und G.Thiemke
Z.Elektrochem. 64, 805 (1960)
127. J.Jordan und H.A.Catherino
J.phys.Chem. 67, 2241 (1963)
128. J.Ulstrup
Electrochim.Acta 13, 535 (1968)
129. S.D.James
Electrochim.Acta 12, 939 (1967)
130. G.P.Girina und V.E.Kazarinov
Elektrokhimiya 2, 835 (1966)
131. V.E.Kazarinov
Elektrokhimiya 2, 1389 (1966)
132. W.J.Albery und M.L.Hitchman
"Ring-Disc Electrodes"
Clarendon Press, Oxford 1971
133. V.G.Levich
Acta Phys-Chim. USSR 17, 257 (1942)
134. A.C.Riddiford in:
Advances in Electrochemistry..., Vol.4 (1966)
(vergl, Zitat 16 !)
135. J.M.de Jong und G.H.J.Broers
Electrochim.Acta 21, 893 (1976)
136. Yu.M.Povarov, A.M.Trukhan und P.D.Lukovtsev
Elektrokhimiya 6, 602 (1970)
137. Yu.M.Povarov und P.D.Lukovtsev
Electrochim.Acta 18, 13 (1973)
138. V.G.Levich in:
"Physicochemical Hydrodynamics"
Prentice Hall, N.Y. 1962
139. W.Albery
Trans.Farad.Soc. 62, 1915 (1966)
140. W.J.Albery und S.Bruckenstein
Trans.Farad.Soc. 62, 1920 (1966)
141. A.J.Bard und K.B.Prater
J.electrochem.Soc. 117, 207 (1970)
142. A.J.Bard und K.B.Prater
J-electrochem.Soc. 117, 335 (1970)

143. W.J.Albery, S.Bruckenstein und D.T.Napp
Trans.Farad.Soc. 62, 1932 (1966)
144. A.Bewick
Electrochim.Acta 13, 825 (1968)
145. K.J.Vetter
Z.phys.Chem. 199, 22 (1952)
146. K.J.Vetter
Z.phys.Chem. 199, 285 (1952)
147. P.Kohl
Diplomarbeit, FU Berlin 1973
148. M.Breiter, C.A.Knorr und W.Völkl
Z.Elektrochem. 59, 681 (1955)
149. J.W.Schultze und K.J.Vetter
22. C.I.T.C.E.-Tagung, Dubrovnik 1971, Vortrag
150. F.J.Miller und H.E.Zittel
J.electroanal.Chem. 7, 116 (1964)
151. Z.Kublik
J.electroanal.Chem. 5, 450 (1963)
152. Z.Galus und R.N.Adams
J.phys.Chem. 67, 866 (1963)
153. H.Matsuda
J.electroanal.Chem. 35, 77 (1972)
154. S.Bruckenstein
Elektrokhimiya 2, 1085 (1966)
155. W.Albery und S.Bruckenstein
Trans.Farad.Soc. 62, 1946 (1966)
156. D.C.Johnson, D.T.Napp und S.Bruckenstein
Electrochim.Acta 15, 1493 (1970)
157. W.Albery
Trans.Farad.Soc. 63, 1771 (1967)
158. L.N.Nekrasov und N.I.Dubrinova
Elektrokhimiya 4, 362 (1968)
159. G.N.Mansurov, N.A.Balaskova und V.E.Kazarinov
Elektrokhimiya 4, 641 (1968)
160. N.A.Balashova, V.E.Kazarinov und G.N.Manzurov
Elektrokhimiya 6, 22 (1970)
161. I.R.Jonasson und D.R.Stranks
Electrochim.Acta 13, 1147 (1968)

162. M.Le Bland und H.Sachse
Phys.Z. 32, 888 (1931)
163. N.F.Mott in:
"Festkörperprobleme IX/Advances in Solid State Physics"
Herausg. O.Madelung, Pergamon-Vieweg, Braunschweig 1969
S.22
164. W.Schmickler und J.Ulstrup
Chem.Phys. 19, 217 (1977)
165. W.Schmickler
J.electroanal.Chem. 82, 65 (1977)
166. W.Schmickler und J.W.Schultze
in Vorbereitung
167. P.J.Boddy, D.Kahng und Y.S.Sen
Electrochim.Acta 13, 1311 (1968)
168. A.M.Kuznetzov und R.R.Dogonadze
Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser. Khim., 2140 (1964)
169. R.R.Dogonadze
Electrochim.Acta 22, 967 (1977)
170. J.M.Hale
J.electrochem.Soc. 115, 208 (1968)
171. T.Freund und S.R.Morrison
Surf.Sci. 9, 119 (1968)
172. D.H.Angell und T.Dickinson
J.electroanal.Chem. 35, 55 (1972)
173. V.V.Emel'Yanenko, A.M.Skundin und V.S.Bagotsky
Elektrokhimiya 10, 1106 (1974)
174. E.Yeager
J.electrochem.Soc. 121, 318 (1974)
175. A.C.Makrides
J.electrochem.Soc. 111, 393 (1964)
176. U.Stimming
in Vorbereitung
177. D.A.Vermilyea
J.electrochem.Soc. 115, 177 (1968)
178. D.Galizzioli, F.Tartardini und S.Trasatti
J.appl.Electrochem. 5, 203 (1975)
179. R.I.Kaganovich, M.A.Gerovich und E.H.Enikejev
Dokl.Akad.Nauk.SSSR 108, 107 (1956)

180. I.Madi
J.inorg.nucl.Chem. 26, 2135 (1964)
181. I.Madi
Elektrokhimiya 2, 1047 (1966)
182. R.R.Dogonadze, J.Ulstrup und Yu.I.Kharkats
J.electroanal.Chem. 43, 161 (1973)
183. Yu.I.Kharkats
Elektrokhimiya 8, 1266 (1972)
184. Landolt-Börnstein
"Zahlenwerte und Funktionen", Band Va, 6.Aufl., S.631
185. J.Heyrovsky
Disc.Farad.Soc. 1, 212 (1947)
186. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie
System-Nr. 38, 8.Auflage 1940, S.364
187. F.Ya.Kul'ba, Yu.B.Yakovlev und V.E.Mironov
Zh.Neorg.Khim. 10, 2044 (1965)
188. K.J.Vetter
Z.Naturf. 7a, 328 (1952)
189. K.J.Vetter
Z.Naturf. 8a, 823 (1953)
190. K.J.Vetter
"Elektrochemische Kinetik"
Springer Verlag, Berlin 1961, S.132
191. D.Dickertmann
private Mitteilung

Lebenslauf
=====

geboren am: 01.12.1943 in Barth
Eltern: Willi Kohl, Hauptmann
Elli Kohl, Hausfrau
Schulen: 1950 bis 1953 Volksschule I
1953 bis 1954 Volksschule XI
1954 bis 1963 Johanneum
-alle Schulen in Lüneburg.
Abitur: 19.02.1963
Wehrdienst: 01.04.1963 bis 30.09.1964
Studium: ab Wintersemester 1964/65 an der
FU Berlin mit Hauptfach Chemie,
Nebenfach Mineralogie.
Vordiplom 16.05.1968, mündliche
Diplomprüfung Wintersemester 1971/72.
Anfertigung der Diplomarbeit unter
der Anleitung von Herrn Prof.Dr.
J.W.Schultze 1972.
Diplom 02.04.1973. Ab Mai 1973 Anfer-
tigung der Doktorarbeit unter der
Anleitung von Herrn Prof.Dr.J.W. Schultze.
Lehrtätigkeit: 15.04.1973 bis 31.03.1978
Wissenschaftlicher Assistent am
Institut für Physikalische Chemie
der FU Berlin

